

**Darstellung, Eigenschaften
und Kristallstruktur des $\text{KTeO}_3(\text{OH})$ m
sowie Darstellung und Eigenschaften
einiger weiterer Alkalitellurate**

Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der
Mathematisch Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Paul Lammers
aus Oythe

Göttingen 1966

**Darstellung, Eigenschaften
und Kristallstruktur des $\text{KTeO}_3(\text{OH})$ m
sowie Darstellung und Eigenschaften
einiger weiterer Alkalitellurate**

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der

Mathematisch Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Paul Lammers

aus Oythe

Göttingen 1966



D 7

Referent : Prof. Dr. J. Zemann

Korreferent: Prof. Dr. O. Glemser

Tag der mündlichen Prüfung: 12.5.1966

Die vorliegende Untersuchung wurde im wesentlichen in der Zeit von 1963 bis 1965 im Mineralogisch-Kristallographischen Institut der Universität Göttingen unter Leitung von Herrn Professor Dr. J. ZEMANN durchgeführt.

Herrn Professor Dr. ZEMANN, meinem verehrten Lehrer, danke ich herzlich für die Überlassung des Themenbereiches dieser Untersuchung und für seine stets wohlwollende Unterstützung bei ihrer Durchführung, insbesondere für viele wichtige Hinweise und klärende Diskussionen zur Kristallstrukturanalyse.

Dem Herrn Nieders. Kultusminister danke ich für die Erlaubnis zum Weiterstudium neben meiner beruflichen Tätigkeit in der Volksschullehrerbildung. Herrn Professor Dr. MOTHES von der Pädagogischen Hochschule Göttingen habe ich dafür zu danken, dass ich einige Jahre bei ihm im Fachbereich der 'Didaktik und Methodik des Physik-Chemie-Unterrichts' arbeiten durfte und mir so die Anwesenheit am Universitätsort ermöglicht wurde.

Herrn Professor Dr. GLEMSER, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen, danke ich für die Aufnahme eines Teiles der Infrarot-Spektren in seinem Institut, Herrn Professor Dr. WEDEPOHL, Geochemisches Institut der Universität Göttingen, für eine Röntgenfluoreszenz-Spektralanalyse.

Inhaltsübersicht

Seite

Zusammenfassung.....	
Zur Problemstellung und zum Verlauf der Untersuchung...	1
A) Das monokline $\text{KTeO}_3(\text{OH})$ und das isotype $\text{RbTeO}_3(\text{OH})$..	
I) $\text{KTeO}_3(\text{OH})$	4
1) Darstellungsverfahren.....	4
2) Chemische Analysen.....	8
3) Eigenschaften.....	12
4) Infrarot-Spektren.....	20
5) Kernresonanz-Spektrum.....	23
6) Röntgenographische Kristallstrukturanalyse.....	24
a) Gitterkonstanten und Raumgruppe.....	24
b) Bestimmung der Intensitäten.....	25
c) Gang der Strukturbestimmung.....	26
d) Ergebnisse der Strukturanalyse.....	30
e) Beschreibung und Diskussion der Strktur.....	31
II) $\text{RbTeO}_3(\text{OH})$	
1) Darstellung.....	41
2) Chemische Analyse.....	41
3) Eigenschaften.....	42
III) Darstellung des $\text{KTeO}_3(\text{OD})$ und des $\text{RbTeO}_3(\text{OD})$	44
B) Ergänzungen zum $\text{KTeO}_2(\text{OH})_3$. Das isotype $\text{RbTeO}_2(\text{OH})_3$.	
I) Zum $\text{KTeO}_2(\text{OH})_3$	
1) Zur Darstellung.....	46
2) Zur chemischen Analyse.....	48
3) Zu den Eigenschaften.....	48
4) Zum Infrarot-Spektrum.....	51
5) $\text{KTeO}_2(\text{OH})_3$ verwandte Strukturen.....	52
II) $\text{RbTeO}_2(\text{OH})_3$	
1) Darstellung.....	53
2) Chemische Analyse.....	53
3) Eigenschaften.....	54
4) Infrarot-Spektrum.....	54
5) Röntgenographische Untersuchung.....	54
III) Darstellung des $\text{KTeO}_2(\text{OD})_3$ und des $\text{RbTeO}_2(\text{OD})_3$...	57
C) Darstellung und Eigenschaften wasserfreier Tellurate	58
D) Röntgendaten von 2 K-Telluraten m.höh.Wassergehalt..	61
E) Ergänzungen z. Präparations- u.Untersuchungsmethoden	64
Tabellen und Abbildungen.....	71
Literaturverzeichnis.....	99

Zusammenfassung

Die Arbeit berichtet aus einer Untersuchungsreihe über erstmalig isolierte Alkali-Polytellurate und bei diesen durch Röntgenkristallstrukturanalyse gefundene oktaedrische Anordnung von Sauerstoff um Tellur sowie Verknüpfung der Oktaeder zu Ketten.

Beim isobaren thermischen Abbau von $\text{KTeO}_2(\text{OH})_3$ (LAMMERS u. ZEMANN 1965) wird eine wasserhaltige, farblose und eine wasserfreie, farbige Phase gefunden. Beide Phasen sind hydrothermal auch rein und in größeren Kristallen zu erhalten. Bei ca. 230°C bilden sich monokline Kristalle der Zusammensetzung $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{TeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, oberhalb 360 bis 495°C existieren gelbe bis rote Kristalle der Zusammensetzung ca. $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{TeO}_3$. Eine einphasige Präparation der monoklinen Kristalle gelingt am besten nach Zugabe von Tellursäure oder Tellurtrioxid zu Kalilauge ($\text{K}:\text{Te} = 1:1$) erst bei 230°C und entsprechendem Wasserdampfdruck im Autoklaven.

$\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{TeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{KTeO}_3(\text{OH})$ kristallisiert monoklin mit den Gitterkonstanten $a_0 = 6,51$, $b_0 = 11,69$, $c = 5,15 \text{ \AA}$, $\beta = 93,9^\circ$ und der Raumgruppe $\text{I}2/a - \text{C}_{2h}^6$; $Z = 4$.

Vom $\text{KTeO}_3(\text{OH})$ wurde die Röntgenstrukturanalyse mit Patterson-, Fourier- und $(F_o - F_c)$ -Projektionen parallel $[001]$ und $[100]$ durchgeführt und verfeinert. Sie belegt erneut die oktaedrische Anordnung von Sauerstoff um Tellur und zeigt eine neue Verknüpfungsform der Oktaeder: Während der früher beschriebene Strukturtyp des pseudotetragonalen $\text{KTeO}_2(\text{OH})_3$ durch $\downarrow [\text{Te}^{[6]}(\text{O},\text{OH})_5]^{1-}$ -Ketten charakterisiert ist, deren Oktaeder über Ecken verbunden sind, ist die Kristallstruktur des monoklinen Tellurats gekennzeichnet durch $\downarrow [\text{Te}^{[6]} \text{O}_3(\text{OH})]^{1-}$.

Ketten, wobei die Oktaeder über Kanten verbunden sind. Die Ketten werden durch kurze Wasserstoffbrücken miteinander verknüpft. Die Räume zwischen den Ketten sind durch Kaliumatome gefüllt. Während im pseudotetragonalen Tellurat Kalium 8-fach durch Sauerstoff koordiniert ist, besteht im monoklinen Tellurat eine Sechserkoordination von Sauerstoff um Kalium.

Vom Rubidium wurden die Verbindungen $\text{RbTeO}_2(\text{OH})_3$ und $\text{RbTeO}_3(\text{OH})$ sowie die Phase $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 2\text{TeO}_3$ isoliert. Sie sind mit den entsprechenden Kaliumverbindungen isotyp.

Die Art der Wasserbindung wurde zusätzlich mit IR- und Kernresonanzspektren untersucht. Die Infrarot-Spektren der Pulversubstanzen - auch der deuterierten Produkte - weisen bei den pseudotetragonalen Telluraten eindeutig auf OH-Gruppen und kurze Wasserstoffbrücken hin, bei den monoklinen verneinen sie sicher freies Wasser. Das Spektrum der magnetischen Kernresonanz spricht aber auch hier wie die Kristallstrukturanalyse eindeutig für die Formulierung als $\text{KTeO}_3(\text{OH})$ bzw. $\text{RbTeO}_3(\text{OH})$.

Untersuchungen physikalischer und chemischer Eigenschaften (wie Löslichkeit, Dichte, Spaltbarkeit, DTA, Abbau) ergänzen die Strukturanalysen der neuen Polytellurate und stehen mit ihnen in Einklang.

Vom $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{TeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und einem neuen $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{TeO}_3 \cdot \text{ca.} 3,7\text{H}_2\text{O}$ werden die Gitterkonstanten, die Raumgruppe und die Dichte mitgeteilt.

Zur Problemstellung und zum Verlauf der Untersuchung

Kristallchemische Untersuchungen über Tellursäuren und Tellurate fehlen noch weitgehend; die meisten der vorhandenen Strukturanalysen haben aus verschiedenen Gründen keine voll befriedigende Klärung der Lokalisation von Sauerstoff um sechswertiges Tellur gebracht (KIRKPATRICK u. PAULING, 1926, GOSSNER u. KRAUS, 1934, PASSERINI u. ROLLIER, 1935, PAULING, 1935, FALQUI, 1963). Es erschien uns daher lohnend, mit der Untersuchung der Kristallstrukturen von Alkalitelluraten zu beginnen.

Den Alkalitelluraten gaben wir den Vorrang, weil nach den Literaturangaben bei ihnen am ehesten gute Kristalle zu erwarten waren. Wir untersuchten die Kristallisationseigenschaften und zwar zunächst von Kaliumtelluraten, weil diese unter den Alkalitelluraten für die röntgenographische Bearbeitung am günstigsten sind: Kalium lässt sich einerseits gut von Sauerstoff unterscheiden, ohne schon durch zu hohe Ordnungszahl die Fehler in der Parameterbestimmung der Sauerstoffatome stark zu erhöhen, andererseits aber noch gut neben Tellur lokalisieren.

Die meisten der Kaliumtellurate, die als mehr oder weniger wasserhaltige Salze der Orthotellursäure angesehen werden, erwiesen sich durch ihre Kristalleigenschaften als nicht sehr geeignet für eine röntgenographische Untersuchung, weil die Kristalle verzwillingt waren oder sich an Luft oder im Röntgenstrahl langsam zersetzten und damit sich Schwierigkeiten beim Sammeln einwandfreier Intensitäten ergaben. Es konnten jedoch von einigen dieser Verbindungen die Gitterkonstanten, die Raumgruppen und die Dichte bestimmt werden.

(s.S.61)

Auf der Suche nach Kristallen des K_2TeO_4 studierten wir auch die hydrothermalen Präparationsbedingungen. Dabei erhielten wir zwar nicht das K_2TeO_4 als beständige Kristalle, aber - trotz Alkaliüberschuss - solche mit dem K:Te-Verhältnis 1:1. Da ihre Gitterkonstanten und die Raumgruppe günstig waren, wurde ihre Röntgenstrukturanalyse begonnen. Sie führte zur Einsicht des Strukturtyps eines Tellurats mit Oktaederketten. Infrarotspektren klärten die Art der Wasserbindung. Über die Untersuchung dieser Verbindung $KTeO_2(OH)_3$ wurde bereits berichtet (LAMMERS u. ZEMANN, 1965). (Vgl. auch S.46.)

Neben der neuerlichen Belegung der Sechskoordination von Sauerstoff um Tellur schien uns nun die weitere kristallstrukturelle Untersuchung der Polymerisations- bzw. -kondensationsformen bei Verbindungen des sechswertigen Tellurs besonders lohnend zu sein, da hierüber noch keinerlei Angaben vorlagen. Als daher der isobare thermische Abbau des $KTeO_2(OH)_3$ kristalline Phasen erkennen liess, deren Darstellungsbedingungen und Eigenschaften auf höhere Kondensation von Tellur-Sauerstoff-Polyedern verwiesen, versuchten wir Einkristalle von diesen Phasen zu gewinnen. Gegen Abschluss der Untersuchung des $KTeO_2(OH)_3$ fanden wir dann auch unter bestimmten präparativen Bedingungen neben den pseudotetragonalen Kristallen des $KTeO_2(OH)_3$ einzelne monokline Kristalle hinreichender Größe, die sich in Debye-Scherrer-Aufnahmen als ident mit der ersten Abbauphase, der durch Teilentwässern des $KTeO_2(OH)_3$ bei ca. $250^\circ C$ um $2/3$ des Wassergehaltes gewonnenen Substanz, erwiesen; ihre Zusammensetzung wurde daher als $K_2O \cdot 2TeO_3 \cdot H_2O$ angenommen. Die Röntgenstrukturanalyse führte zur Klärung der Kristallstruktur auf der Grundlage der angenommenen Zusammensetzung. Sie belegte erneut die oktaedrische Koordination von Sauerstoff um Tellur und ergab eine

weitere Form der Verknüpfung der Te-O-Oktaeder. (S.31)

Es gelang schliesslich, hydrothermal grössere Mengen der Verbindung rein zu gewinnen. (S.4) An diesen konnten genaue chemische Analysen nachgeholt und die physikalischen und chemischen Eigenschaften bestimmt sowie Infrarotspektren der Pulversubstanzen und Kernmagnetische-Resonanzspektren aufgenommen werden, die im Verein mit der Röntgenstrukturanalyse die Formel $\text{KTeO}_3(\text{OH})$ sicherten. Die Züchtung grösserer Einkristalle wurde fortgesetzt, um an ihnen den Infrarot-Pleochroismus der OH-Streckschwingung erfassen zu können.

Etwa zur gleichen Zeit mit der Drucklegung unserer Vornotiz zur Kristallstruktur des $\text{KTeO}_3(\text{OH})$ (LAMMERS, 1964) wurde uns die Kristallstrukturanalyse des $\text{KTeO}(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (RAMAN, 1964) bekannt, die eine gute kristallstrukturelle Belegung der oktaedrischen Koordination von Sauerstoff um Tellur brachte. Sie stimmte darin also mit dem Ergebnis unserer Untersuchungen überein. Unsere neuen Tellurate blieben jedoch als Polytellurate von besonderem Interesse und ihre weitere Bearbeitung war auch von daher gerechtfertigt.

So versuchten wir ebenfalls von den durch weiteren Abbau des $\text{KTeO}_2(\text{OH})_3$ bzw. des $\text{KTeO}_3(\text{OH})$ erhaltenen kristallinen, wasserfreien Phasen, die wegen ihrer Farbe Aufmerksamkeit erregten, reine Substanzen zu isolieren und Einkristalle zu gewinnen, was schliesslich auch hydrothermal gelang. (S.58) Ihre röntgenographische Untersuchung wurde begonnen.

Hauptgegenstand dieser Arbeit ist das $\text{KTeO}_3(\text{OH})$. Darüber soll daher im Folgenden zunächst berichtet werden und zwar zuerst über die verschiedenen Darstellungswege, die chem. Analysen und einige Eigenschaften und dann ausführlich über die Röntgenstrukturanalyse und ihre Ergebnisse.

A) $\text{KTeO}_3(\text{OH})$ und isotype Tellurate

I) Darstellung, Eigenschaften und Kristallstruktur des
 $\text{KTeO}_3(\text{OH})$ m

1) Darstellung

Beim Abbau des $\text{KTeO}_2(\text{OH})_3$ (LAMMERS u. ZEMANN, 1965) durch Erhitzen auf ca. 250°C erfolgt eine Entwässerung um etwa $2/3$ des Gesamtwassergehalts und es bildet sich eine feinstkristalline Substanz der Zusammensetzung $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{TeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Grössere monokline Kristalle von gleicher Zusammensetzung und mit gleichem Röntgendiagramm erhält man am besten durch hydrothermale Behandlung von Kaliumtelluraten bzw. wässrigen Lösungen von KOH oder K_2CO_3 mit $\text{Te}(\text{OH})_6$, H_2TeO_4 oder TeO_3 (K:Te-Verhältnis 1:1, 2:1 oder grösser) ^{+) im Autoklaven bei ca. 230°C und einem Druck von etwa 25 atm.}

Eine einphasige Präparation der monoklinen Substanz bereitet hydrothermal einige Schwierigkeiten. Sie gelingt nur in einem relativ kleinen Temperatur- und Druckbereich, etwa zwischen 200 und 250°C und bei den entsprechenden Wasserdampfdrücken (vgl. a). Niedrigere Temperaturen führen, auch wenn sie nur vorübergehend - so beim Aufheizen von Raumtemperatur her - auftreten, zu einem höheren Wassergehalt des Gesamtprodukts als $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{TeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ entspricht (vgl. b u. c), höhere Temperaturen zur Bildung einer S. 58 näher beschriebenen wasserfreien Phase (vgl. e). Höhere Drucke, die also über die normalen, den oa. Temperaturen entsprechenden Wasserdampfdrucke hinausgehen, bringen eine erhebliche Verschiebung des zur Bildung der

^{+) Bei Te- Überschuss entsteht ein anderes Tellurat.}

monoklinen Substanz als geeignet bezeichneten Temperaturbereichs zu niederen Temperaturen mit sich. Gemeint sind z.B. CO₂-Drucke, wie sie beim Ansäuern von Karbonatlösungen im Autoklaven vorübergehend auftreten. So kann es dann, vor allem beim Zusammengeben von ca. 45%-igen K₂CO₃- und Te(OH)₆-Lösungen, schon bei 140°C vereinzelt zur Bildung der monoklinen Kristalle (vgl. f) und bei 250°C zur Bildung der wasserfreien Phase kommen.

Im Folgenden sollen diese Schwierigkeiten bei der Präparation einphasiger Substanzen durch Beispiele belegt und erläutert werden:

- a) Eine reine K₂O.2TeO₃.H₂O-Substanz kann man hydrothermal nur erhalten, wenn man die Kristallisation erst oberhalb ca. 200°C beginnen lässt, praktisch also unserer Erfahrung nach am günstigsten, wenn man erst bei etwa 230°C im eingeschlossenen Rohr Tellursäurelösung zu Kalilauge ⁺⁾ bzw. diese zu TeO₃ (fest, amorph) (K:Te = 1:1) fließen lässt (zur Technik s.S.67) und bei dieser Temperatur nach etwa drei Tagen die quantitative Ausbeute erreicht.
- b) Prinzipiell ist es zwar auch möglich, aus festen bzw. in Wasser gelösten Kaliumtelluraten wie K₂H₄TeO₆.3H₂O (BERZELIUS, 1834), K₂H₄TeO₆.ca.1,7H₂O (s.S.58), K₂H₄TeO₆ (RETGERTS, 1892) und K₂TeO₄ (HANDL, 1861, PATRY, 1936) im Autoklaven zu einem Teil Kristalle des K₂O.2TeO₃ zu gewinnen, soweit deren Kristallisation erst oberhalb ca. 200°C beginnt. Diese Kristalle sind analysenrein. Beim Aufheizen der Lösung von Raumtemperatur her erfolgt jedoch zwischen ca. 110 und 140°C im Autoklaven schon eine andere Kristallisation, die dann indirekt einen höheren, je nach Verweildauer in diesem Temperaturbereich wechselnden Wassergehalt des Gesamtprodukts bewirkt, obwohl Röntgendia-

⁺⁾ nicht Kaliumkarbonatlösung!

gramme von diesem Produkt nur Interferenzen des $K_2O \cdot 2TeO_3 \cdot H_2O$ zeigen. Die Ursachen für den höheren Wassergehalt dürften in (c) und (d) gegeben sein:

c) Bei etwa 110 bis 140°C kristallisiert nämlich im Autoklaven das pseudotetragonale $KTeO_2(OH)_3$ aus (LAMMERS u. ZEMANN lc.). Dieses wandelt sich zwar, mit oder ohne zusätzliches Wasser in den Autoklaven gegeben und darin weiter auf 230°C aufgeheizt, in das monokline Tellurat um. Der Wassergehalt ist aber, wie nach (b), höher, als $K_2O \cdot 2TeO_3 \cdot H_2O$ entspricht.

d) Diese Umwandlung erfolgt - wie schon eingangs gesagt - auch nichthydrothermal bei normalem Atmosphärendruck, an Zimmerluft, beim Aufheizen des $KTeO_2(OH)_3$ auf 200 bis 320°C (vgl. 1. Stufe der Entwässerungskurve des $KTeO_2(OH)_3$ (bei LAMMERS u. ZEMANN lc.)), wobei eine in der chemischen Zusammensetzung und im Röntgendiagramm dem $K_2O \cdot 2TeO_3 \cdot H_2O$ entsprechende, allerdings feinstkristalline Substanz entsteht, die aber noch die morphologisch tetragonale Form der $KTeO_2(OH)_3$ -Kristalle beibehält.

- Hierin ist also vermutlich der Grund für den höheren Wassergehalt der Produkte nach (b) und (c) zu suchen: Aufheizen und Abkühlen der für die hydrothermale Synthese benutzten (Stahl-)Autoklaven erfolgen unumgänglich immer relativ langsam. Beim Durchlaufen des Temperatur- und Druckbereiches um 110 bis 140°C kristallisiert dann aus den Kaliumtellurat-lösungen stets, je nach Verweil-dauer bei diesen Temperaturen mehr oder weniger, das pseudotetragonale $KTeO_2(OH)_3$ aus. Beim weiteren Aufheizen wandelt es sich (gemäss c) in die monokline Phase um. Da es dabei anscheinend unter den herrschenden Bedingungen vorher kaum in Lösung geht - es sei denn, es liegt ein grösserer Kalilaugenüberschuss vor (vgl.

Löslichkeit des $\text{KTeO}_2(\text{OH})_3$ in Kalilauge bei LAMMERS u. ZEMANN (c.) =, scheint in die teilentwässerten Kristallhüllen des pseudotetragonalen Tellurats Wasser fest eingeschlossen zu werden. -

Nichteinphasige Präparate mit einem Anteil monokliner Kristalle lassen sich ferner nach den beiden folgenden Verfahren gewinnen:

e) Aus einer im Autoklaven von Raumtemperatur her bis 420°C erhitzten Kaliumtelluratlösung erhält man Kristalle des monoklinen Tellurats, die zumeist sogar recht gross sind (bis zu 20 mm lange, dünne Nadeln). Neben diesen hat sich dann aber bei der hohen Temperatur noch eine feine graugelbe wasserfreie Substanz (s.S.58) gebildet. $\text{KTeO}_2(\text{OH})_3$ -Kristalle sind nicht zu finden.

f) Die günstigste Bildungstemperatur des $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{TeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ist die von ca. 230°C . Sie ist aber nicht die Minimaltemperatur. Monokline Kristalle, die im Röntgendiagramm völlig dem $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{TeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ der anderen Darstellungswege (a) bis (e) entsprechen, kann man hydrothermal schon bei ca. 140°C neben den pseudotetragonalen Kristallen des $\text{KTeO}_2(\text{OH})_3$ erhalten, wenn man bei dieser Temperatur im Autoklaven einen Überschuss 35- bis 45-prozentiger wässriger Lösungen von K_2CO_3 oder KHCO_3 zu einer gleichkonzentrierten Lösung von Orthotellursäure oder zu ungelöstem TeO_3 fliessen lässt. Die monoklinen Kristalle sind dann zum Teil von pseudotetragonalen umwachsen. Der monokline Anteil beträgt max. 5 bis 15 Prozent der Ausbeute und scheint davon abhängig zu sein, wie lange die Konzentration der Lösung in etwa durch kontrolliert-gesteuertes Zufließen der Ausgangslösungen konstant gehalten werden kann.

- Generell dürfte bei dieser Darstellung, wie schon eingangs

zur Wirkung der Karbonatlösung gesagt, der beim Zusammenfliessen der Lösungen freiwerdende hohe CO_2 -Druck von Bedeutung sein. Gibt man nämlich die Lösungen schon bei Raumtemperatur ausserhalb des Autoklaven zusammen und löst durch Aufsieden, entweicht CO_2 teilweise und es entstehen später im Autoklaven bei 140°C aus dieser Kaliumtelluratlösung unserer Erfahrung nach keine monoklinen Kristalle mehr. Nach unseren Leitfähigkeitsmessungen kann auch der vorhandene niedrige pH -Wert von Einfluss sein, der nach PATRY (1936), EVEREST u. POPIEL (1958), ANTIKAINEN (1956/57) und KIENBAUM (1960) unter den gegebenen Bedingungen der Polymetatellursäure bzw. "Allo-tellursäure" (MYLIUS, 1901) eigen ist.

Die Ursache für die Konzentrationsabhängigkeit der Bildung der monoklinen Kristalle schon bei 140°C ist noch weniger geklärt. Bei einer bestimmten Konzentration der Lösung scheint die polymerisierende Wirkung der hydrothermalen Temperatur- und Druckverhältnisse die (durch das Karbonat wohl etwas abgeschwächte) konzentrationsabhängige depolymerisierende Wirkung der OH -Ionen (PATRY lc.; KIENBAUM lc.) zu kompensieren und die Kristallisation des höher polymerisierten monoklinen Tellurats zu begünstigen. Der kristalline Zustand des bei einem Teil dieser Versuche als Gefässmaterial benutzten Polyäthylens oder seiner Zusätze ist mit Sicherheit ohne Bedeutung. -

2) Chemische Analysen

Zur chemischen Analyse wurden hauptsächlich die hydrothermal im Autoklaven gemäss (1a) nach Zusammenfliessen von Kalilauge und Tellursäurelösung bei 230°C gewonnenen einphasigen Präparate benutzt. Sie wurden, gut gemörsert, mit siedendem Wasser unter

Abfiltrieren sorgfältig gewaschen und mindestens 10 Stunden bei 140°C im Trockenschrank getrocknet. (Zur Trocknungsmöglichkeit s.S.12 u.17)

Kalium wurde spektralflammenphotometrisch sowie gravimetrisch als Sulfat und mit "Kalignost" als Tetraphenylborkalium (RAFF u. BROTH, 1951, KOHLER, 1953) bestimmt, Tellur gravimetrisch als Element nach Reduktion in salzsaurer Lösung mit Hydrazinhydrochlorid und schwefeliger Säure (GUTBIER, 1914), TREADWELL, 1947) oder Kaliumhypophosphit (CLAUDER, 1932) und der Wassergehalt durch längeres Erhitzen der Substanz in einem Quarzrohr bis ca. 700°C und Auffangen und Auswägen des ausgetriebenen Wassers in einem Magnesiumperchloratrohr.

Die Analysen ergaben in relativ guter Übereinstimmung:

(für $K_2O \cdot 0.2TeO_3 \cdot H_2O$, Mol.-Gew. = 463,436)

	berechnet:	gefunden:
K	16,9 %	17,1; 16,7; 17,2 %
Te	55,04 %	54,8; 54,6; 55,3 %
H ₂ O	3,9 %	4,4 ; 4,3; 3,9 %

Die massanalytisch-potentiometrische CO₂-Bestimmung nach OELSEN (1951) und HOEFS (1965) ergab einen CO₂-Gehalt von weniger als 900 ppm, auch an Proben, die von Kaliumkarbonat aus dargestellt worden waren.

Tellur wurde massanalytisch nach LENHER u. WOLLESENSKI (1913) und papierchromatographisch nach dem Verfahren von SCHNEER u. OERDOGK (1960) als sechswertiges Tellur bestimmt. Gestützt wurde die Tatsache, dass es sich nicht um vierwertiges Tellur handelt, dadurch, dass unter gleichen hydrothermalen Bedingungen bei 230°C selbst nach mehreren Tagen aus einer wässrigen Lösung von Kaliumtellurit K_2TeO_3 keine Kristalle, ja

überhaupt kein Niederschlag, erhalten werden konnte.

Insgesamt sprechen also die Ergebnisse der chemischen Analyse recht gut für die Zusammensetzung $K_2O \cdot 2TeO_3 \cdot H_2O$, mit max. 1,12 Mol H_2O viel weniger für $K_2O \cdot 2TeO_3 \cdot 2H_2O$, für das sich abweichend vor allem Tellur zu 52,99 % und der Wassergehalt zu 7,48% berechnet.

Ein Kaliumtellurat, das dem $K_2O \cdot 2TeO_3 \cdot H_2O$ in der chemischen Zusammensetzung, insbesondere im Wassergehalt, nahekommt, wurde bislang in der Literatur noch nicht beschrieben.

Bevor uns Substanzen nach der hydrothermalen Synthese (1a) zur Verfügung standen, wurden auch die auf anderen Wegen gewonnenen Produkte, die unserem Tellurat im Röntgendiagramm entsprachen, chemisch analysiert, so auch die durch Teilentwässern des $KTeO_2(OH)_3$ bei ca. $230^{\circ}C$ nichthydrothermal erhaltene Form (1d). Die Ergebnisse der Analyse dieses Produkts unterscheiden sich innerhalb der Fehlergenauigkeit nicht von den Analysen der hydrothermalen Form (1a).

Wassergehaltsbestimmungen der Präparate nach (1b), (1c) und (1f) wichen dagegen stärker davon ab.

Die Wassergehalte der Produkte, die durch Aufheizen von Kaliumtelluraten im Autoklaven von Raumtemperatur her nach (1b) und (1c) erhalten wurden, wechselten zwischen ca. 5 und 8 Prozent. Das K:Te-Verhältnis 1:1 blieb jedoch erhalten; es kann also nicht angenommen werden, dass hier Kalium z.T. durch H_2O ersetzt wurde.

Die nach (1f) bei $140^{\circ}C$ gewonnenen monoklinen Kriställchen, an denen durch eine Röntgenfluoreszenzspektralanalyse nachgewiesen worden war, dass sie keine anderen als die nach der

Formel zu erwartenden Elemente enthielten, ergaben 8 bis 10 Prozent H_2O . Sie waren jedoch entweder unter dem Mikroskop von Hand aus der Masse der $\text{KTeO}_2(\text{OH})_3$ -Kristalle ausgelesen (max. 10 mg!) oder durch Ausschwemmen oder aufgrund der unterschiedlichen Löslichkeit in Salzsäure (s.S.14) gewonnen worden. Alle diese Proben waren erheblich durch die (höher wasserhaltigen) pseudotetragonalen Kristalle verunreinigt. Ihre Analysen waren daher nur sehr begrenzt gültig.

Die anfängliche Vermutung, dass es sich bei den neben den pseudotetragonalen entstandenen monoklinen Kristallen nur um eine andere Kristallmodifikation des $\text{KTeO}_2(\text{OH})_3$ oder ein $\text{KTeO}_3(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ oder bei den nach (1b) und (1c) kristallisierten Produkten um ein $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{TeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ handele, ist also keineswegs durch diese Analysen als bestätigt anzusehen.

Da uns zu Beginn der Strukturanalyse nur diese letzten zweifelhaften Ergebnisse chemischer Analysen zur Verfügung standen, ist zu verstehen, weshalb wir grösste Sorgfalt darauf verwandten, die monokline Verbindung völlig rein darzustellen - vgl. die ausführliche Schilderung der Präparationswege - und daran dann einwandfreie chemische Analysenergebnisse zu erhalten, die mit der Strukturanalyse in Übereinstimmung standen.

3) Einige Eigenschaften

- a) Die monoklinen Kristalle, die direkt unter hydrothermalen Bedingungen bei 140 oder 240°C wachsen, sind - gut gewaschen - an Zimmerluft und bei Raumtemperatur unzersetzt haltbar. Sie zeigen selbst nach monatelangem Lagern oder mehrtätigem Sieden in Wasser weder in Röntgenaufnahmen noch unter dem Mikroskop eine Veränderung. Auf dem Mikroskopheiztisch können sie bis ca. 240°C erhitzt werden, ohne dass eine Trübung oder Zersetzung zu erkennen ist.

Das durch Teilentwässern des $\text{KTeO}_2(\text{OH})_3$ bei 240°C und Normaldruck nach (1d) erhaltene feinstkristalline Pulver des monoklinen Tellurats ist dagegen hygroskopisch. Es nimmt, frisch dargestellt, beim Abkühlen schon bei ca. 190°C beginnend, zunächst sehr schnell, Wasser wieder auf, innerhalb einiger Minuten fast 1/2 Gewichtsprozent, dann langsamer. Steht die Substanz einige Monate an Zimmerluft, ist fast die Hälfte, nach mehrtätigem Sieden in Wasser fast die volle Menge des ursprünglichen Wassergehaltes wieder erreicht. Teilentwässerung und Rückbewässerung sind einige Male wiederholbar. Während die bei 235°C gestandene Phase das Röntgendiagramm der monoklinen Kristalle zeigt, zeigt die danach gesiedete das der pseudotetragonalen. Hat man jedoch einen Tag lang bis ca. 320°C erhitzt, also bis kurz unterhalb des Beginns der zweiten Entwässerungsstufe des $\text{KTeO}_2(\text{OH})_3$ (s. LAMMERS u. ZEMANN lc.), ist das hygroskopische Verhalten schwächer und nach dem Sieden in Wasser kaum noch das Röntgendiagramm des pseudotetragonalen Tellurats wieder festzustellen. Die "Rückkristallisationstendenz" scheint also weithin verschwunden zu sein. Gleiches zeigt sich bei den nachträglich hydrothermal behandelten "nichthydrother-

malen" Substanzen des $K_2O \cdot 2TeO_3 \cdot H_2O$. Sie sind so also anscheinend zu "stabilisieren", haben dann aber zumeist den höheren Wassergehalt wie (1b) und (1c).

- Worin dieser Unterschied in der Beständigkeit zwischen der hydrothermalen und der nichthydrothermalen Form des $K_2O \cdot 2TeO_3 \cdot H_2O$ bedingt ist, konnte noch nicht geklärt werden. Vermutlich ist jedoch das hygroskopische Verhalten der nichthydrothermalen Form eine Frage der Korngrösse und die "Rückkristallisationstendenz" durch noch vorhandene Keime des $KTeO_2(OH)_3$ bedingt. Diese Keime dürften vor allem in den Enden der gestreckten pseudotetragonalen Kriställchen bzw. Kristallhüllen des $KTeO_2(OH)_3$ noch vorhanden sein, da diese Teile der Kristalle beim Aufheizen unter dem Heiztischmikroskop als letzte sich trüben (s.S.49). In röntgenographischen Pulveraufnahmen scheinen die Keime nicht mehr erfassbar zu sein, da die wie oa. auf $235^\circ C$ erhitzte Substanz, soweit erkennbar, nur noch das Linienbild des $K_2O \cdot 2TeO_3 \cdot H_2O$ zeigt. -

b) Löslichkeit

Die Löslichkeit der hydrothermal gewonnenen monoklinen Kristalle des $K_2O \cdot 2TeO_3 \cdot H_2O$, insbesondere auch der durch Aufheizen von Raumtemperatur her nach (1b) und (1c) erhaltenen Substanzen, ist noch geringer als die des pseudotetragonalen $KTeO_2(OH)_3$. So löst sich das monokline Tellurat nicht in kaltem oder heissem Wasser, selbst nach mehrtägigem Sieden nicht. Eben- sowenig löst es sich in Ammoniumhydroxid, Alkohol, Äther, Aceton und einigen anderen organischen Lösungsmitteln. kalte Säuren greifen die Kristalle nur sehr langsam an. Im Gegen- satz zum $KTeO_2(OH)_3$ löst sich $K_2O \cdot 2TeO_3 \cdot H_2O$ auch nur rela- tiv langsam (unter Gelbgrünfärbung der Lösung) in siedender

verdünnter oder konzentrierter Salzsäure. (1g ist in 400 ml erst nach etwa 10-stündigem Sieden ganz gelöst, bei den pseudotetragonalen dagegen schon nach 15 Minuten.) Ähnlich langsam löst sehr konzentrierte siedende Kalilauge; im Autoklaven bei 250°C löst sie dagegen gut. Gut und schnell löst auch siedende halbkonzentrierte Schwefelsäure. Salpetersäure und Königswasser greifen siedend langsam an unter Bildung eines neuen Niederschlags.

Das Löslichkeitsverhalten der nichthydrothermal nach (1d) erhaltenen Form des $K_2O \cdot 2TeO_3 \cdot H_2O$ unterscheidet sich erheblich von den hydrothermalen Formen. Sie löst sich wesentlich schneller, besonders nach einigem Stehen in Wasser oder in verdünnten Lösungsmitteln, und nähert sich in der Löslichkeit dann dem $KTeO_2(OH)_3$.

c) Trennung von $K_2O \cdot 2TeO_3 \cdot H_2O$ und $KTeO_2(OH)_3$

Wegen der unterschiedlichen Löslichkeit in heisser 50-prozentiger Kalilauge und - besser noch - in heisser halbkonzentrierter Salzsäure lassen sich das pseudotetragonale und das monokline Tellurat einigermassen gut in diesen beiden Medien trennen. Die Löslichkeit der monoklinen Kristalle nähert sich der Löslichkeit der Enden der pseudotetragonalen Kristalle. Daher liegen gegen Schluss dieses Trennungsverfahrens tetragonal-pyramidale Splitter des $KTeO_2(OH)_3$ neben den monoklinen Kriställchen.

d) Zur Morphologie, Spaltbarkeit und Härte

Unter hydrothermalen Bedingungen wachsen typisch geformte monokline Prismen mit flächenreichen Enden, farblos und zumeist glänzend. (s. Mikrophotos Abb. 7) Wegen der z.T.

geringen Dimensionen konnten sie bislang noch nicht goniometrisch vermessen werden. Sie sind zumeist nach der c-Achse gestreckt. Ihre maximale Grösse war bisher: Länge 2 cm, Durchmesser 0,2 mm. Meistens sind sie jedoch gedrungener gewachsen, nämlich etwa max. $1,5 \times 0,4 \times 0,4$ mm, gelegentlich tafelig max. $1,6 \times 0,9 \times 0,3$ mm. Die bei 140°C neben den pseudotetragonalen erhaltenen monoklinen Kristalle liegen fast stets als Einkristalle vor. Bei der gegebenen Pseudosymmetrie (monoklin, aber nahezu rhombisch, s.S.24) ist eine stärkere Zwillingsbildung zu erwarten. Sie ist auch vorhanden. Bei 240°C erhält man hydrothermal fast nur in dichten, oft kugeligen Büscheln miteinander verwachsene Kriställchen, aus denen man jedoch ohne Schwierigkeiten Einkristalle herausknipsen kann. Die Brechungsquotienten der Kristalle liegen bei $1,74_8$ und $1,68_1$.

Gelegentlich treten deutlich Streifen parallel zur c-Achse auf, die von der Zwillingsbildung unabhängig sind und den Kristallen ein etwas faseriges Aussehen geben. Eine bevorzugte Spaltbarkeit parallel zur c-Achse liegt dann vor. Sie ist ansonsten aber nicht sehr stark ausgeprägt.

Die Härte von $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{TeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ist etwas grösser als die von $\text{KTeO}_2(\text{OH})_3$ und wird auf etwa 3 bis 4 Mohrsche Härtegrade geschätzt.

Die trockenen Substanzen der von Raumtemperatur her aufgeheizten hydrothermalen Darstellungen nach (1b) und (1c) sind nur mit sehr festen Spateln aus den zur Darstellung benutzten Gefässen zu entfernen; bei der Umwandlung von der pseudotetragonalen zur monoklinen Phase ist die Kristallmasse offenbar sehr fest miteinander verwachsen. Leicht zu entfernen

aus den Darstellungsgefäßen sind dagegen die nach (1a) locker aus der Lösung abgelagerten Kristallbüschel.

e) Experimentelle Dichte

Die Dichte der hydrothermalen und der nichthydrothermalen Form wurde pyknometrisch in Toluol bei 20°C bestimmt.

Sie wurde für die erste an grobkristallinem Material zu $3,86 \text{ g.cm}^{-3}$, für die letztere zu $3,67 \text{ g.cm}^{-3}$ gefunden. Die hydrothermal bei 230°C gewonnenen monoklinen Kriställchen ergeben also eine ungleich höhere Dichte, die auch der röntgenographischen (vgl. S. 24) am nächsten kommt und die richtig zu sein scheint.

Der niedrige Dichtewert für die nichthydrothermale Form dürfte durch die unvollständige Benetzbarkeit des mit der Teilentwässerung von $\text{KTeO}_2(\text{OH})_3$ erhaltenen feinstkristallinen Pulvers bedingt sein.

f) Isobarer thermischer Abbau, Differentialthermoanalyse und Entwässerungskurve

Es wurden zunächst Differentialthermoanalysen (DTA) (in Apparaturen vgl. LIPPMANN, 1957 und SMYKATZ-KLOSE, 1964) durchgeführt. Die dabei erkannten Reaktionsbereiche wurden dann eingehender studiert, anfangs durch Bestimmung des Gewichtsverlustes der Substanzen und ihrer Wasser-, CO_2 - und Sauerstoffabgabe in der S. 69 näher bezeichneten Weise und schliesslich durch isobaren thermischen Abbau mit einer Apparatur ähnlich der von MYA THA (1965) angegebenen. Die nach den jeweiligen Hauptreaktionen entstandenen kristallinen Phasen wurden durch chemische Analysen und röntgenographische Pulveraufnahmen identifiziert und, soweit wie möglich,

hydrothermal rein dargestellt.

An Substanzen des $K_2O \cdot 2TeO_3 \cdot H_2O$ wurden zur DTA und zum Abbau solche aus Darstellungen nach (1a), (1b) und (1d) benutzt.

Für letztere, die nichthydrothermale Form also, sind die DTA- und Abbau-Kurven identisch mit denen des $KTeO_2(OH)_3$ ab ca. $240^\circ C$, da ja bei dieser Temperatur das monokline Tellurat $K_2O \cdot 2TeO_3 \cdot H_2O$ selbst als Abbauprodukt des $KTeO_2(OH)_3$ entstanden ist.

Abb. 1 zeigt u.a. die Kurven der DTA des $KTeO_2(OH)_3$. Die Entwässerungskurve dazu wurde schon bei LAMMERS u. ZEMANN (1c.) abgebildet. Abb. 2 bringt die zugehörige Abbaukurve und drei Entwässerungskurven hydrothermaler Präparate des $K_2O \cdot 2TeO_3 \cdot H_2O$ nach (1a) und (1b).

Alle Proben wurden vor der Untersuchung etwa 10 Tage im Exsikkator über konz. Schwefelsäure getrocknet. Ihre Entwässerungskurven lassen erkennen, dass bis ca. $160^\circ C$ max. ca. 0,4 Gew.-Proz. in Form von beweglichem Wasser abgegeben werden.

- Unserer Erfahrung nach können also diese Tellurate ohne Bedenken bei $140^\circ C$ getrocknet werden. -

Die endotherme Reaktion in der DTA-Kurve und der Gewichtsverlust in der Abbau-Kurve des $KTeO_2(OH)_3$ bei ca. $230^\circ C$ (Maximum) ist durch Entwässerung um $2/3$ des Gesamtwassergehalts bedingt und führt - wie schon gesagt - zur Bildung des feinstkristallinen $K_2O \cdot 2TeO_3 \cdot H_2O$ (gemäss 1d). (Vgl. auch S. 50) Die endotherme Reaktion der DTA-Kurve bei ca. $460^\circ C$ (Maximum) hat in der Abbaukurve ihre Entsprechung in dem Vorgang, der bei ca. $330^\circ C$ beginnt und bei $420^\circ C$ spätestens abgeschlossen ist.

Gemäss der Entwässerungskurve führt sie zur völligen Wasserabgabe des $K_2O \cdot 2TeO_3 \cdot H_2O$ (= 3,9 Gew.-Proz.) und zu einer neuen kristallinen Umwandlung. Das entstandene kristalline Produkt hat etwa die Zusammensetzung $K_2O \cdot 2TeO_3$. Abb. 19b zeigt das Röntgendiagramm davon.

Bei der hydrothermal dargestellten reinen Substanz des $K_2O \cdot 2TeO_3 \cdot H_2O$ (nach 1a) beginnt diese Entwässerung um 3,9 Gew.-Proz. nach der Beobachtung unter dem Heiztischmikroskop schon bei etwa $260^\circ C$. Die Hauptwasserabgabe erfolgt aber genau wie bei der nichthydrothermalen Form zwischen etwa 320 und $400^\circ C$ (vgl. Entwässerungskurve 1a in Abb. 2). Die völlige Entwässerung ist auch hier bei $420^\circ C$ beendet.

In Abb. 2 erkennt man sofort, wie sehr sich die Kurven des reinen hydrothermalen Präparats (Kurve 1a) und der nichthydrothermalen Form (Kurve 1f) im Temperaturbereich oberhalb ca. $280^\circ C$ im Verlauf gleichen; die letztere ist nur um die ca. 8 Prozent der ersten Wasserabgabe des $KTeO_2(OH)_3$, die zur Bildung der monoklinen Substanz führt, angehoben.

Deutlich unterscheiden sich dagegen in diesem Temperaturbereich jedoch von diesen Kurven 1a und 1f im weiteren Verlauf die Kurven 1b, also Entwässerungskurven von Substanzen, die auch hydrothermal dargestellt, aber gemäß (1b) von Raumtemperatur her im Autoklaven aufgeheizt wurden. Es wird, auch oberhalb $250^\circ C$ noch, mehr Wasser abgegeben, als $K_2O \cdot 2TeO_3 \cdot H_2O$ entspricht, und zwar von Präparat zu Präparat unterschiedlich. Man vergleiche die beiden Kurven 1b : Die untere gehört zu einem Präparat, das von TeO_3 (fest, amorph) aus gewonnen wurde. Da TeO_3 sich in Kalilauge nur relativ langsam löst, ist beim Aufheizen des Autoklaven der Temperaturbereich von 110°

bis 140°C , der zur Aus- und Umkristallisation von $\text{KTeO}_2(\text{OH})_3$ und damit (vgl. S. 6) zum Einschluss von Wasser führt, überwunden worden, ohne dass es sehr stark zu diesem Effekt kam, ganz im Gegensatz zu der von $\text{Te}(\text{OH})_6$ aus bereiteten Probe (vgl. die obere Kurve 1b), wo der Wassereinschluss viel grösser ist. Die 3,9% Wasser, die eigentlich zum $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{TeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ gehören, zeichnen sich in den beiden Kurvenverläufen 1b zwischen 320° und 420°C nur undeutlich den Kurven 1a und 1f ähnlich ab.

- Wir folgern also aus diesen Kurvenverläufen, dass nur nach (1a) (s.S. 5) ein analysenreines $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{TeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zu präparieren ist.-

Beim weiteren Aufheizen der wasserfreien Produkte zeigen diese stets typische Farbänderungen, anscheinend je nach Kristallitgrösse bei verschiedenen Temperaturen beginnend, bei den nicht-hydrothermalen Produkten zwischen ca. 430° bis 500°C , bei den hydrothermalen schon schwach bei 285°C . Die Substanzen gehen über gelb, orange, rot, rotbraun, schwarz und schwarzgrün in das Verformen der beginnenden Schmelze und schliesslich in die rotflüssige Schmelze über. Lässt man es jedoch nicht bis zur Schmelze kommen, sondern von der schwarzen oder rotbraunen Substanz her abkühlen, bleibt diese erkaltet gelb bis rot und hat ein charakteristisches Röntgendiagramm. Mit den Verfärbungen ist vor allem oberhalb 500°C Sauerstoffabgabe verbunden. (Vgl. alle Kurven der Abb. 2 oberhalb ca. 500°C). In der DTA-Kurve Abb. 1 zeichnet sich eine entsprechende schwache endotherme Reaktion schon bei ca. 540°C vor der starken der Schmelze (Maximum bei 640°C) ab. Die Entstehung einzelner Phasen unterschiedlichen Sauerstoffgehalts ist dabei nicht zu unterscheiden. (Näheres zu diesen Abbauprodukten s.S. 61.)

Aus der flüssigen Schmelze erfolgt verstärkte Sauerstoffabgabe. Während die Phase vor der Schmelze wasserunlöslich ist, ist der erkaltete Schmelzkuchen in seinem blättrigen, weissglänzenden Teil wasserlöslich; möglicherweise ist ein Tellurit entstanden. Der andere, leicht grünliche, glasig durchsichtige Teil des Schmelzkuchens ist kaum wasserlöslich. Sein Anteil ist umso geringer, je länger die Schmelze rotflüssig stand.

4) Infrarot-Absorptionsspektren

Die Infrarot-Absorptionsspektren des $K_2O \cdot 2TeO_3 \cdot H_2O$ wurden untersucht, vor allem um Auskunft über die Art der Wasserbindung und die Stärke und Eigenart der evt. Wasserstoffbrücken zu erhalten.

Aufgenommen wurden IR-Spektren der nach (1a) bis (1e) präparierten Pulversubstanzen, nichtdeutert und (teil-)deutert, in Nujol oder Fluorcarbonöl als Suspensionsmittel oder in KBr-Pastillen gepresst. (Zum Apparativen und Präparativen vgl. S. 70 .)

Die Abbildungen 4 zeigen die entsprechenden Spektren. Alle Spektren der verschiedenen Präparationsformen des $K_2O \cdot 2TeO_3 \cdot H_2O$ gleichen einander, so dass von hieraus wie von den Röntgendiagrammen her auf die Identität der Produkte von (1a) bis (1e) geschlossen werden kann.

Te-O-Deformationsschwingungen liegen im Bereich von 300 bis 500 cm^{-1} .

Sehr starke Banden, vermutlich Te-O-Valenzschwingungen, liegen im Bereich 500 bis 650 cm^{-1} , so ua. bei ca. 520 und 615 cm^{-1} , eine mittelstarke bei ca. 765 cm^{-1} . Sie sind von der Deuterierung nicht betroffen. - Diese Te-O-Banden liegen deutlich

anders als beim $\text{KTeO}_2(\text{OH})_3$ (vgl. Abb. 3), was in Übereinstimmung mit den Röntgenstrukturanalysen steht, die Unterschiede zwischen beiden Substanzen in der Form der Oktaeder und ihrer Verknüpfung zu Ketten feststellen (s.S.31 und LAMMERS u. ZEMANN, 1c.).

Bei 970 cm^{-1} liegt eine schwächere Bande. Ihre Zuordnung ist offen. Von der Deuterierung wird sie nicht betroffen. Falls sie eine Te-O-Bande sein sollte, liegt sie für ein Tellurat recht kurzweilig.

Überraschenderweise fehlen ausgeprägte Banden in dem für Te-OH- oder HOH-Deformations- und OH-Valenzschwingungen üblichen Bereich (vgl. GUPTA, 1937/38, VENKATESWARAN, 1938, SIEBERT, 1959, MYA THA, 1965), ganz anders als beim $\text{KTeO}_2(\text{OH})_3$ (Abb. 3). Auf den ersten Blick glaubt man daher annehmen zu müssen, dass die Substanzen gar kein Wasser mehr enthalten. Die wiederholten Wassergehaltsbestimmungen aller zu den IR-Spektren benutzten Substanzen ergaben aber stets mindestens 3,9 Prozent H_2O .

Wenn Te-OH-Deformationsschwingungen überhaupt vorhanden sind, müssen sie sich über den ganzen Bereich von 1100 bis 1400 cm^{-1} (Abb. 4) erstrecken, d.h. aus unendlich vielen Komponenten zusammengesetzt sein. Dies würde dem hochpolymeren Zustand der Substanz entsprechen.

Eine ausgeprägte, scharfe HOH-Deformationsschwingung bei 1640 cm^{-1} ist nicht vorhanden. Bei den hygroskopischen nichthydrothermalen Präparaten können Andeutungen einer breiten Bande an dieser Stelle auftreten, die vom anhaftenden Wasser herrühren.

Bei ca. 2100 bis 2500 cm^{-1} könnte eine schwache Bande liegen.

Sie ist in den Spektren aller Proben vorhanden, bei nicht-deuterierten jedoch merklich stärker, als in den (teil-)deuterierten. (Vgl. dazu besonders Abb.4b und 4d.) Ein Teil der Bande scheint apparativ durch mangelhafte Kompensation des CO_2 im Strahlengang bedingt zu sein. Die übrige Bande könnte jedoch als OH-Valenzbande gelten. Dann müsste ihr eine ausserordentlich kurze Wasserstoffbrücke entsprechen, z.B. nach BLINC u. HADZI (1958) zum $\text{Ni}(\text{DMG})_2$ von ca. 2,56 Å. Dies käme dem kurzen O-O-Abstand sehr nahe, der nach der Röntgenstrukturanalyse als Wasserstoffbrücke anzusehen ist (s.S.36).

Alle diese Annahmen von Wasserbanden ⁺⁾ können nur mit grösstem Vorbehalt ausgesprochen werden. Sie bleiben sehr unsicher. Für das gemäss chemischer Analyse (entsprechend $\text{K}_2\text{O} \cdot 0.2\text{TeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) in der Substanz mit Sicherheit vorhandene Wasser ist nach diesen IR-Spektren zwar das Vorliegen als freies Wasser (Kristallwasser) wohl zu verneinen. Damit wären also Formeln wie $\text{K}_2\text{Te}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oder auch $\text{KTeO}_3(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (s. S.37) nicht zutreffend. Andererseits kann aber aus diesen Spektren allein keineswegs geschlossen werden, dass das Wasser in Form von OH-Gruppen bzw. in Wasserstoffbrücken gebunden vorliegt und die Formel $\text{KTeO}_3(\text{OH})$ richtig ist.

+)

Es ist nach den Erfahrungen am hiesigen Institut möglich, dass IR-Spektren von Einkristallen besser ausgeprägte Banden bieten. Die Züchtung hinreichend grosser Einkristalle, die vor allem zur Untersuchung des IR-Pleochroismus der OH-Streckschwingung bestimmt sind, wird daher mit Nachdruck fortgesetzt.

5) ^1H -Kernmagnetisches Resonanzspektrum

Um die von den IR-Spektren her verbliebene Unklarheit bezüglich der Art der Wasserbindung zu beseitigen, wurden sie durch eine Messung der Protonenresonanz ergänzt.

Abb. 6 zeigt das ^1H -Kernmagnetische Resonanzspektrum des nach (1a) dargestellten $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{TeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Die breite Kurve mit einem Peak-zu-Peak-Abstand von etwa 7 Gauss wird hauptsächlich durch OH-Gruppen verursacht.

Die Formulierung des monoklinen Tellurats als $\text{KTeO}_3(\text{OH})$ wird somit vom ^1H -Kernmagnetischen Resonanzspektrum her gestützt.

6) Röntgenographische Kristallstrukturanalyse

Die monoklinen Kristalle des $K_2O \cdot 2TeO_3 \cdot H_2O$ schienen wegen ihrer Eigenschaften für eine röntgenographische Kristallstrukturanalyse besonders gut geeignet zu sein. Sie lagen als hinreichend grosse Einkristalle vor, sind an Luft und im Röntgenstrahl beständig, liefern, ganz anders als das pseudotetragonale $KTeO_2(OH)_3$, bis zu einem hohen $\sin \vartheta/\lambda$ scharfe Reflexe und haben günstige, relativ kleine Gitterkonstanten. Daher wurde eine zweidimensionale Röntgenstrukturanalyse begonnen, die zur Klärung der Kristallstruktur führte.

a) Bestimmung der Gitterkonstanten und der Raumgruppe

Die Gitterkonstanten wurden aus den Abständen der Schichtlinien von Drehkristallaufnahmen ($CuK\alpha$ -Strahlung) und aus den äusseren Reflexen von Äquator-Weissenberg-Aufnahmen ($CuK\alpha$ -Strahlung) parallel $[001]$, sowie von Precession-Aufnahmen ($MoK\alpha$ -Strahlung) parallel $[010]$ und $[100]$ berechnet. Der Winkel β wurde aus den Precession-Aufnahmen parallel zu $[010]$ gefunden.

Danach kristallisiert $KTeO_3(OH)$ monoklin mit den Gitterkonstanten $a_0 = 6,51 \pm 0,015 \text{ \AA}$, $b_0 = 11,69 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $c_0 = 5,15 \pm 0,015 \text{ \AA}$ und $\beta = 93,9 \pm 0,3^\circ$. (Diese mittleren Werte wurden für die Berechnung der interatomaren Abstände benutzt.) Das Achsenverhältnis $a:b:c$ ist damit $0,557 : 1 : 0,438$. Mit einem Zellinhalt von $4KTeO_3(OH)$ errechnet man die röntgenographische Dichte zu $D_r = 3,895 \text{ g.cm}^{-3}$, die mit der experimentell ermittelten Dichte von $D_{pykn.} = 3,86 \text{ g.cm}^{-3}$ hinreichend gut übereinstimmt.

Die Raumgruppe wurde aus Weissenberg-Aufnahmen ($CuK\alpha$ -Strahlung) der 0., 1. und 2. Schichtlinie parallel $[001]$ gefunden und an Hand von Precession-Aufnahmen zweier Kristalle ($AgK\alpha$ -Strahlung) parallel $[100]$ und $[010]$ überprüft. Es waren nur folgende

Reflexe vorhanden: (hkl) nur mit $h+k+l = 2n$, (h0l) nur mit $h = 2n$, $l = 2n$ und (0k0) nur mit $k = 2n$. Die systematischen Auslöschungen führen somit auf die Raumgruppe $I2/a - C_{2h}^6$.

b) Bestimmung der Intensitäten der Reflexe

Zu den Röntgenaufnahmen wurden nadlige, nach der c-Achse gestreckte Kristalle aus hydrothermalen Darstellungen bei 140°C (vgl. Abb. 7) benutzt und zwar für die Aufnahmen parallel [001] auf einer integrierenden Weissenberg-Kamera (MoK α -Strahlung) ein Kriställchen der Länge von ca. 0,1 mm und einem Durchmesser von 0,02 mm, für Aufnahmen parallel [010] und [100] auf einer integrierenden Precession-Kamera nach Buerger (AgK α -Strahlung) ein Kriställchen der Länge von 0,3 mm, einer Breite von ca. 0,08 mm und einer Dicke von 0,04 mm.

Da die Form der Kriställchen zumeist nahezu zylindrisch war, eigneten sie sich gut für die Weissenberg-Aufnahmen. Für die Precession-Aufnahmen wurde versucht, Plättchen zu schleifen. Die mechanische Bearbeitung war jedoch schwierig, da zur Zeit der röntgenographischen Untersuchung nur sehr winzige Kriställchen vorhanden waren. Für die Precession-Aufnahmen wurde daher schliesslich ein Kriställchen von etwas mehr tafeligem Wuchs ausgewählt (flaches Nadelstückchen), das unbearbeitet blieb.

Die Röntgenaufnahmen wurden nach der "multiple exposure" Methode gemacht, d.h. Serien von jeweils 6 Aufnahmen bei Verdoppelung der Belichtungsdauer von Aufnahme zu Aufnahme, wobei - bedingt durch die Winzigkeit der Kriställchen - eine maximale Belichtungszeit von 54 Stunden bei den Weissenberg-Aufnahmen, von 64 Stunden bei den Precession-Aufnahmen erforderlich war. Die Aufnahmen einer Serie wurden jeweils gleichzeitig in einer sehr verdünnten Entwicklerlösung entwickelt. Die Schwärzungen

der Reflexe wurden mit einem registrierenden Photometer vermessen.

Unter den genannten Bedingungen (Kristallgrösse, max. Belichtungszeit etc.) konnten aus den Äquator-Weissenberg-Aufnahmen (MoK α -Strahlung) parallel [001] Reflexe bis zu einem $\sin \vartheta/\lambda$ von etwa 0,7, parallel [100] und [010] aus Precession-Aufnahmen (AgK α -Strahlung) bis zu einem $\sin \vartheta/\lambda$ von etwa 0,9 Å⁻¹ erfasst werden.

Die relativen F²-Werte wurden durch Division der Intensitäten durch den Lorentz-Polarisations-Faktor berechnet. Dieser Faktor wurde graphisch ermittelt.

Da die Kristalle klein genug waren, brauchte bei der Härte der benutzten Strahlung eine Absorptionskorrektur nicht zu erfolgen.

c) Gang der Strukturbestimmung

Die Struktur wurde mit Hilfe von Patterson-, Fourier-, (F_O-F_C)- und F_O-F_{Te})-Synthesen sowie Strukturfaktorberechnungen geklärt.

Die im Verlauf der Strukturbestimmung erforderlichen numerischen Berechnungen wurden auf elektronischen Rechnern und zwar grösstenteils auf der IBM 650, zu einem kleinen Teil der IBM 7040 durchgeführt. Für die Strukturfaktorberechnungen wurden Programme von SHIONO (1959) und AHMED (1961) verwandt, für die Fourier-Synthesen von SHIONO, mit einer Ergänzung von BAUR. Zur Berechnung der interatomaren Abstände diente zur IBM 650 ein Programm von TEMPLETON (1957) und zur IBM 7040 von v. MERTENS (unveröffentlicht), zur Berechnung der Valenzwinkel ein Programm von ZEMANN (unveröffentlicht).

Patterson-Projektionen

Mit Hilfe der F^2 -Werte wurden in den Zonen mit der geringsten Projektionsdicke, also parallel $[001]$ und $[100]$ Patterson-Projektionen berechnet, wegen der Patterson-Symmetrie jeweils für $1/4$ der Zelle. u , v und w liefen von 0 bis $30/60$ in Schritten von $1/60$.

Diese Pattersonprojektionen waren sehr gut aufgelöst (Abb. 8 und 9) und die Koordinaten für Te und K konnten mit guter und die für O_I und O_{II} mit hinreichender erster Genauigkeit entnommen werden.

Da die Elementarzelle vier Formeleinheiten enthält, sind bei der gegebenen Raumgruppe die vier Telluratome und die vier Kaliumatome in der vierzähligen Punktlage (e) und die Sauerstoffatome in der achtzähligen Lage (f) anzuordnen.

Berechnung der Strukturaktoren

Zur Berechnung der Strukturamplituden wurden die Atomstreu-
kurven für Tellur nach THOMAS-FERMI (1930), für Kalium und
Sauerstoff die nach PAULING und SHERMAN (1932) und die von
BERGHUIS et al. (1955) benutzt. Die Streukurven wurden für
 Te^{6+} , K^+ und O^{2-} modifiziert.

Die Bestimmung des Umrechnungsfaktors von relativen auf absolute Strukturamplituden F_0 und des B_T -Wertes des isotropen Temperaturfaktors erfolgte nach den üblichen Methoden.

Die aus den Patterson-Projektionen erhaltenen Koordinaten für Te und K wurden zur Berechnung der ersten Strukturaktoren aller Reflexe der Zonen $[001]$ und $[100]$ verwandt. Der Wert von R ("residual error index")

$$R = \sum (|F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$$

der sich mit den so erhaltenen $F_c(hk0)$ -Werten ergab, war $0,22_4$, mit den $F_c(0kl)$ $0,19_6$.

Fouriersynthesen

Mit den so gewonnenen Vorzeichen und allen Reflexen wurde in beiden Zonen die Elektronendichte mit Hilfe von Fouriersynthesen errechnet, zuerst in der Projektion parallel $[001]$ und dann parallel $[100]$, zunächst jeweils nur die relative, d.h. unter Vernachlässigung von $F_{(000)}$ und des konstanten Faktors $4/A$, später - unter Berücksichtigung dieser Werte - die absolute. Zur Vermeidung von Abbrucheffekten wurden die Werte von $(hk0)$ bzw. $(0kl)$ mit einem Konvergenzfaktor $\exp[-B(\sin\theta/\lambda)^2]$ multipliziert, wobei der Wert von $B = 1,5$ war. Die Maxima der "atomic peaks" wurden nach der Methode von BOOTH (1948) lokalisiert und die x-, y- und z-Parameter für alle Atome bestimmt.

Mit Hilfe der neuen Parameter für Te und K aus den Fouriersynthesen wurden erneut Strukturfaktoren für alle Reflexe in beiden Zonen berechnet. Der bei diesem Stand erhaltene R-Wert war in der Zone parallel $[001]$ $0,17_8$, in der Zone parallel $[100]$ $0,16_9$, wenn nur Te und K berücksichtigt wurden. Nach Einsetzen der Sauerstofflagen sanken die R-Werte in beiden Zonen knapp unter $0,10$.

Verfeinerung der Struktur mit Hilfe von $(F_o - F_c)$ -Synthesen

Die nach den Fouriersynthesen der Elektronendichte erhaltenen Atomkoordinaten sind nicht genau, weil die Fourier-Reihen in der Praxis nie vollständig sein können. Daher wurde versucht, mit Hilfe von $(F_o - F_c)$ -Synthesen nach LIPSON und COCHRAN (1957) genauere Koordinaten zu erlangen.

Zunächst wurde wieder in der Projektion parallel $[001]$ gerechnet. Dann wurden die dort erhaltenen genaueren y-Parameter bei der Verfeinerung in der Projektion parallel $[100]$ benutzt. Die Verfeinerungen führten bald zu niedrigen R-Werten und guter Übereinstimmung der Parameter in beiden Projektionen. Ein Vergleich der y-Parameter, die aus den Projektionen parallel $[100]$ und $[001]$ unabhängig voneinander ermittelt wurden, ergab Übereinstimmung von durchschnittlich $\pm 0,0015$; für die endgültigen Berechnungen der interatomaren Abstände und Winkel wurde mit den Mittelwerten gearbeitet.

Abschliessend wurden die aus den beiden obigen Projektionen erhaltenen Parameter in eine Strukturfaktorberechnung in der Projektion parallel $[010]$ eingesetzt.

Die vorläufigen Untersuchungsergebnisse der Strukturanalyse, Parameter-Werte etc., die nach etwa vier Verfeinerungszyklen in den Projektionen parallel $[001]$ und $[100]$ erhalten worden waren, wurden in einer Kurznotiz über "Darstellung und Kristallstruktur des $\text{KTeO}_3(\text{OH})$ " (LAMMERS, 1964) veröffentlicht.

Insgesamt standen für die Berechnungen 175 (11)⁺⁾ Strukturfaktoren zur Verfügung, davon 54 (4) für die Projektion parallel $[001]$, 79 (7) für die Projektion parallel $[100]$, und 42 für die Projektion parallel $[010]$. Von diesen wurden einige wenige "unsichere Reflexe", d.h. solche, die extinktionsgeschädigt waren oder auf Lauestreifen lagen, bei den letzten Verfeinerungszyklen nicht berücksichtigt.

⁺⁾ Die Werte in den Klammern stellen Strukturfaktoren dar, die zu schwach sind, als dass sie hätten beobachtet werden können. Für diese nicht beobachteten Intensitäten wurden die für zentrosymmetrische Strukturen wahrscheinlichen Werte $I = 1/3 I_{\text{Minimum}}$ (HAMILTON, 1955) eingesetzt. Diese so erhaltenen Intensitäten wurden wie die anderen Intensitäten zu "beobachteten" Strukturfaktoren reduziert.

d) Ergebnisse der Strukturanalyse

Die Tabelle 1 enthält die Punktlagen und die endgültigen Parameter der Verfeinerung.

Tabelle 7 bringt einen Vergleich der $|F_o|$ mit den F_c . Die Werte nach HAMILTON (1955) befinden sich in runden Klammern. Bei den Okl-Reflexen sind drei Werte nach GELLER und BOOTH (1959) auf Extinktion korrigiert. Sie sind in eckige Klammern gesetzt. Die F_c beziehen sich auf vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. In der Projektion parallel $[100]$ liegt der Ursprung in $1/4 \ 1/4 \ 1/2$.

Die Abbildungen 10 u. 12 zeigen absolute Fourier-Synthesen, Abb. 11, 13 u. 14 ($F_o - F_{Te}$)- und ($F_o - F_c$)-Synthesen in den Projektionen parallel $[001]$ und $[100]$.

Der B-Wert des isotropen Temperaturfaktors $\exp.[-B.(\sin \vartheta/\lambda)^2]$ wurde anfänglich nach dem Verfahren von WILSON (1942) ermittelt. Im späteren Stadium der Verfeinerung wurden individuelle Temperaturfaktoren für alle Atome aus den ($F_o - F_c$)-Synthesen entnommen. Sie betrugen schliesslich für Te = 1,0, für K = 1,7 und für Sauerstoff = 1,5.

Für die Zuverlässigkeit einer Strukturbestimmung mit Röntgenstrahlen geben die letzten R-Werte einen Anhalt. Sie betragen mit obigen B-Werten der individuellen isotropen Temperaturfaktoren für alle beobachteten Reflexe

$$R_{hk0} = 0,0055_2, \quad R_{Ok1} = 0,069_9 \quad \text{und} \quad R_{h01} = 0,077_0,$$

mit den nicht beobachteten Reflexen, wenn für deren F_o der nach HAMILTON wahrscheinliche Wert eingesetzt wurde

$R_{hk0} = 0,059_0$ und $R_{Ok1} = 0,084_1$. Die Zone $[010]$ weist keine Werte nach HAMILTON auf.

R_{Ok1} sank auf 0,057₂, wenn die in der $(F_o - F_c)$ -Rechnung nicht berücksichtigten unsicheren Reflexe, die auf Lauestreifen lagen, also mit Sicherheit nicht richtig waren, fortgelassen wurden.

R_{h01} sank dann auf 0,064.

Eine Methode für die Abschätzung der mittleren Fehler in der Lokalisierung der Atomschwerpunkte ("standard deviation") geben LIPSON und COCHRAN (1957) an. Die nach dieser Methode berechneten Mittelwerte für die mittleren Fehler der Atomlagen sind
 $(Te) = 0,003$, $(K) = 0,011$, $(O) = 0,039 \text{ \AA}$.

e) Beschreibung und Diskussion der Struktur des $KTeO_3(OH)$

Abb. 15 zeigt die Projektion der Atomschwerpunkte parallel $[100]$, Abb. 16 die Projektion der Atomschwerpunkte parallel $[001]$ und Abb. 17 einen Schrägriss der Struktur. Das sechswertige Tellur ist oktaedrisch von Sauerstoffatomen umgeben. Die $Te-O_4(OH)_2$ -Oktaeder sind über Kanten zu Ketten in Richtung der c-Achse verbunden (vgl. Abb. 15). Diese Ketten wiederum sind durch Wasserstoffbrücken miteinander verknüpft. Die $[Te^{(6)}O_3(OH)]^{1-}$ -Ketten stellen den wesentlichsten Verknüpfungsverband der Struktur dar. Die Kaliumatome füllen die Räume zwischen diesen Ketten.

Zum Detail ist folgendes anzumerken:

Die Tabelle 2 der interatomaren Abstände im $TeO_4(OH)_2$ -Oktaeder zeigt, dass die $Te-O$ - bzw. $Te-OH$ -Abstände (im Mittel 1,94₄ Å) ebenso wie die $O-O$ -Abstände (im Mittel 2,74₈ Å) in der zu erwartenden Größenordnung liegen.⁺)

⁺) Für sechswertiges Tellur errechneten KIRKPATRICK u. PAULING (1926) aus den Ionenradien für

$O^{2-} + Te^{6+}$ in $Te(OH)_6$ 1,40+0,56 = 1,96 Å,
 GOSSNER u. KRAUS (1934) in $Te(OH)_6$ 1,40+0,58 = 1,98 Å
 BERNAL u. MEGAW (1935) für $Te-OH$ 1,96 Å,
 KOSSIAKOFF u. HARKER (1938) für $Te-O$ 1,97 Å und
 FALQUI (1963) in Hg_3TeO_6 für $Te-O$ 1,98 Å

Gefunden wurden dagegen:

RAMAN (1964) in $KTeO(OH)_5 \cdot H_2O$ 1,83 bis 1,95 Å (im Mittel 1,91 Å)

Der mittlere Te-O_{I} -Abstand ist $1,98_1 \text{ \AA}$. Der maximale Unterschied zwischen den vier Te-O_{I} -Abständen macht nur $0,04_9 \text{ \AA}$ aus. Der Unterschied zwischen dem mittleren Te-O_{I} -Abstand und dem Te-O_{II} -Abstand ($= 1,86_9 \text{ \AA}$) beträgt dagegen $0,11_2 \text{ \AA}$, ist also signifikant.

In unserem Tellurat ist der Te-O_{II} -, also der Te-OH -Abstand, der kürzere, während RAMAN (1964) beim $\text{KTeO}(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, der bisher einzigen vollständig vorliegenden, gut belegten Struktur einer Verbindung des sechswertigen Tellurs, die längeren Abstände ($1,90$ bis $1,95 \text{ \AA}$) Te-OH zuordnet, den kürzeren Abstand dagegen Te-O ($= 1,83 \text{ \AA}$). - In unserem Fall muss in Betracht gezogen werden, dass es sich beim $\text{KTeO}_3(\text{OH})$ im Gegensatz zum $\text{KTeO}(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ um ein polymerisiertes Tellurat handelt, bei dem die O_{I} -Atome die verbindenden Kanten zu den benachbarten Oktaedern in der $\downarrow [\text{Te}^{[6]} \text{O}_3(\text{OH})]^{1-}$ -Kette bilden. Anscheinend führt die gegenseitige Abstossung der Tellur-Kationen zu einer Verlängerung der Te-O_{I} -Bindung zu den die Oktaeder verbindenden Kanten⁺⁾ , wie ähnlich z.B. BAUR (1956/58) für die vier M-X-Bindungen zu den gemeinsamen Kanten bei MgF_2 , MnF_2 und ZnF_2 (im Gegensatz zu den Verhältnissen im Rutil) aufgewiesen hat.

Von den zwölf O-O-Kanten der $\text{TeO}_4(\text{OH})_2$ -Oktaeder bilden zehn einen (für Sauerstoff-Sauerstoff durchaus normalen) Abstand von - im Mittel - $2,79 \text{ \AA}$ (bei maximalen Abweichungen von $0,09 \text{ \AA}$).

⁺⁾ Ausserordentlich gut stimmen die von uns bei $\text{KTeO}_3(\text{OH})$ gefundenen Te-O - bzw. Te-OH -Abstände (vgl. Tab. 2) mit den nach Abschluss dieser Arbeit erschienenen vorläufigen Angaben zum $\text{K}_4\text{H}_4\text{Te}_2\text{O}_{10} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ von LINDQUIST u. WENGELIN (1965) im $[\text{Te}_2\text{O}_6(\text{OH})_4]^{4-}$ -Anion überein:

	$\text{K}_4\text{H}_4\text{Te}_2\text{O}_{10} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	$\text{KTeO}_3(\text{OH})$
zu O-O-Kante	$2,01 \text{ \AA} (1x)$	$2,01 \text{ \AA} (2x)$
	$1,99 \text{ \AA} (1x)$	$1,96 \text{ \AA} (2x)$
	$1,87 \text{ \AA} (2x)$	$1,87 \text{ \AA} (2x)$
	$1,86 \text{ \AA} (1x)$	
	$1,97 \text{ \AA} (1x)$	
im Mittel	$1,93$	$1,94 \text{ \AA}$

Hiervon weichen die beiden restlichen Kanten mit dem O-O-Abstand von $2,49_8 \text{ \AA}$ um nahezu $0,3 \text{ \AA}$ ab. Diese merklich verkürzten O-O-Abstände stellen die die Oktaeder verbindenden Kanten dar.

- Wenn Koordinationspolyeder um Kationen mit grosser Ladung Kanten miteinander gemeinsam haben, dann ist - nach PAULING (1929, z.n. ³1960) - zu erwarten, dass sich die Polyeder durch die oben schon genannte Coulombsche Abstossung der Kationen deformieren und zwar sollte sich der Abstand zwischen Kation und Anion vergrössern. Ohne den Abstand zwischen Kation und Anion zu verändern, gelingt dies, indem sich die gemeinsamen Kanten verkürzen bis die Abstossung zwischen den Kationen durch die charakteristische Abstossung zwischen den Anionen der gemeinsamen Kante aufgewogen wird. -

Die Verkürzung der zwei die Oktaeder um Tellur verbindenden O-O-Kanten im $\text{KTeO}_3(\text{OH})$ findet damit ihre Erklärung. Die Grössenordnung des oa. Effektes entspricht bei der vorliegenden Verbindung mit einem Abstand der $\text{O}_{\text{I}}-\text{O}_{\text{I}}$ in der gemeinsamen Kante von $2,49_8 \text{ \AA}$ durchaus den bekannten Werten, z.B. den theoretischen Berechnungen für die gemeinsame O-O-Kante des Titanoktaeders im Rutil und Anatas, wo sie $2,50 \text{ \AA}$ beträgt. Die gleiche Länge hat man für gemeinsame Kanten bei Aluminium-Sauerstoff-Oktaedern im Diaspor und Hydrargillit (Ionenradius $\text{Al}^{3+} = 0,55 \text{ \AA}$, $\text{Te}^{6+} = 0,56 \text{ \AA}$) wie auch bei anderen Polyedern gefunden.

Da die oa. Pauling'sche Regel um so mehr gilt, je grösser das Ausmass des Ionencharakters von Bindungen ist, muss auf einen grösseren Anteil ionogener Bindung zwischen $\text{Te}-\text{O}$ bei der vorliegenden Substanz geschlossen werden.

Die Tabelle 3 der Valenzwinkel im $\text{TeO}_4(\text{OH})_2$ -Oktaeder zeigt, dass das Oktaeder mässig verzerrt ist. Diese Verzerrung ist vor allem durch die angesprochene Verkürzung der die Oktaeder zur Kette verbindenden $\text{O}_I\text{-O}_I$ -Kanten bedingt. Der durch diese Sauerstoffatome am Zentralatom Tellur eingeschlossene Winkel ist $78,1^\circ$, weicht mit $11,9^\circ$ also am stärksten vom rechten Winkel ab. Die mittlere Abweichung der übrigen Winkel im Oktaeder um Tellur vom rechten beträgt nur $3,7^\circ$.

Der Te-Te-Abstand zwischen den benachbarten $\text{TeO}_4(\text{OH})_2$ -Oktaedern, die über gemeinsame Kanten verknüpft sind, beträgt $3,076 \text{ \AA}$ im $\text{KTeO}_3(\text{OH})$. (= Te_1 zu Te_2 in Abb. 15 u. 16).⁺ Das sind 78% des Te-Te-Abstandes bei einer Verknüpfung von Te-O-Oktaedern über Ecken, wenn man die errechneten Te-O-Abstände von im Mittel $1,97 \text{ \AA}$ zugrunde legt. Nach PAULING (lc.) verringert sich theoretisch (vorausgesetzt, dass die Oktaeder bei verschiedener Verknüpfung undeformiert bleiben!) der Kationen-Kationen-Abstand bei über Kanten verknüpften Oktaedern auf 71% gegenüber der Verbindung über Ecken.

Die $\downarrow [\text{Te}^{[6]} \text{O}_3(\text{OH})]^{1-}$ -Ketten verlaufen nicht gradlinig, sondern sind gewinkelt ("Zick-Zack"-Ketten), da die Sauerstoffatome der verbindenden Kanten der Oktaeder nicht coplanar liegen. (s. Abb. 15) Eine Kettenperiode umfasst $5,15 \text{ \AA}$, entspricht also der Gitterkonstante c. Die Abweichung von der Kettenmittellinie beträgt $0,84 \text{ \AA}$. Der von Te_1 und Te_1' am Te_2 (Abb. 15) eingeschlossene Winkel ist $113,4^\circ$.

⁺ Dieser Wert steht wieder in sehr guter Übereinstimmung mit LINDQUIST und WESTGREN (lc.), die den Te-Te-Abstand von $3,1 \text{ \AA}$ für das $[\text{Te}_2\text{O}_6(\text{OH})_4]^{4-}$ -Anion angeben.

Wie schon gesagt stellen die $\downarrow [\text{Te}^{[6]} \text{O}_3(\text{OH})]^{1-}$ -Ketten den wesentlichsten Verknüpfungsverband der Struktur dar und die Kaliumatome füllen die Räume zwischen diesen Ketten. Ein Kaliumatom ist dabei von sechs Sauerstoffatomen als nächsten Nachbarn in einem Abstand von weniger als $2,9 \text{ \AA}$ umgeben. (Vgl. die sechs ersten K-O-Abstände in der Tabelle 4 der interatomaren Abstände im K-O-Polyeder.) Das Mittel dieser sechs kurzen K-O-Abstände liegt bei $2,76_5 \text{ \AA}$; die maximale Abweichung davon beträgt $0,13 \text{ \AA}$.

Tabelle 6 zeigt Mittelwerte von K-O-Abständen bei anderen Verbindungen, bei denen sie gleich oder nur etwas grösser sind, nämlich $2,8$ bis $2,9 \text{ \AA}$. Bezieht man nicht nur die genannten sechs kurzen Abstände in die Koordination um Kalium ein, sondern - wie z.B. RAMAN (1964) beim $\text{KTeO}(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - auch solche bis zu einem K-O-Abstand von $3,7 \text{ \AA}$, gehören weitere vier K-O-Abstände hinzu (vgl. in eckige Klammer gesetzte Werte der Tab. 4) und es ergibt sich eine Zehnerkoordination von Sauerstoff um Kalium. Das Mittel aller K-O-Abstände ist dann - wie bei RAMAN - $3,1 \text{ \AA}$. Die maximale Abweichung hiervon beträgt ca. $0,47_8 \text{ \AA}$ zum kürzesten und $0,55_0 \text{ \AA}$ zum längsten K-O-Abstand. Da der Unterschied des längsten K-O-Abstandes der oktaedrischen Koordination um Kalium zum nächstlängeren, dem kürzesten der (zusätzlichen) K-O-Kontakte einer Zehnerkoordination, jedoch mit mehr als $0,73_6 \text{ \AA}$ recht beträchtlich ist, scheint es nicht berechtigt zu sein, von einer Zehnerkoordination um Kalium zu sprechen. Mit oktaedrischer Anordnung der Sauerstoffatome dürfte im vorliegenden Fall die Koordination um Kalium richtig beschrieben sein.

Eine solche Koordination um Kalium liegt zwar an der unteren Grenze des Möglichen, ist aber durchaus nicht mehr so selten, wie Tabelle 6 in einer Übersicht über Strukturen mit oktaedrischer Sauerstoff-Koordination um Kalium zeigt.

Der K-O-Abstand mit $2,64 \text{ \AA}$ in der Tabelle 4 der interatomaren Abstände im Polyeder um Kalium beim $\text{KTeO}_3(\text{OH})$ ist sehr kurz. Einen Kalium-Sauerstoff-Abstand gleicher Länge nennt jedoch auch z.B. HILMER (1964) und zwar für das $\text{K}_4(\text{HSiO}_3)_4$. JOST (1963) nennt für $(\text{KPO}_3)_x$ einen K-O-Abstand von $2,65 \text{ \AA}$.

Tabelle 5 bringt die Valenzwinkel um Kalium bei Sechserkoordination. Sie zeigt, dass das K-O-Oktaeder sehr stark verzerrt ist. Die maximale Abweichung vom rechten Winkel beträgt $38,4^\circ$, die mittlere $15,6^\circ$. Abb. 16 der Projektion der Atomschwerpunkte parallel $[001]$ lässt diese Verzerrung besonders deutlich werden.

Der kleinste K-K-Abstand (K_1 zu K_3 in Abb. 16) zwischen benachbarten K-O-Oktaedern beträgt $3,88_9 \text{ \AA}$, der kleinste K-Te-Abstand $4,06_4 \text{ \AA}$ ($= \text{K}_3$ zu Te_2 in Abb. 16).

In der bisher beschriebenen Struktur des $\text{KTeO}_3(\text{OH})$ gibt es ausserhalb der $\text{TeO}_4(\text{OH})_2$ - und der $\text{KO}_2(\text{OH})_4$ -Oktaeder nur einen einzigen kürzeren zwischenmolekularen Sauerstoff-Sauerstoff-Abstand, nämlich den $\text{O}_{\text{II}}\text{-O}_{\text{II}}$ -Abstand von $2,57_7 \text{ \AA}$ zwischen den $\text{Te}^{[6]}\text{O}_3(\text{OH})^{1-}$ -Ketten. Dieser Abstand stellt höchstwahrscheinlich eine Wasserstoffbrücke dar. Jedenfalls lässt sich das Proton, das die Formel $\text{KTeO}_3(\text{OH})$ enthält, an keiner anderen Stelle der Struktur sinnvoller unterbringen. Wasserstoffbrücken verknüpfen also die $\text{Te}^{[6]}\text{O}_3(\text{OH})^{1-}$ -Ketten miteinander. (Vgl. die dick gestrichelten Linien in den Projektionen der Atomschwerpunkte parallel $[100]$ und $[001]$, Abb. 15 und 16).

Mit $2,57_7 \text{ \AA}$ ist die Wasserstoffbrücke als solche relativ kurz. Ihre Länge entspricht der von (kürzeren) Wasserstoffbrücken in anorganischen Säuren und sauren Salzen, für die die Int. Tables III (1962) O-H...O-Abstände von $2,48$ bis $2,69 \text{ \AA}$ bzw. einen

mittleren Abstand von $2,61 \text{ \AA}$ nennen.

Darf auch die Lage und Stärke der Wasserstoffbrücke im $\text{KTeO}_3(\text{OH})$ bei dem jetzigen Stande der Strukturanalyse als weithin gesichert gelten, kann jedoch naturgemäss über die Lage des Protons in der Brücke durch eine Untersuchung dieser Tellurverbindung mit Röntgenstrahlen nichts ausgesagt werden, ob es sich z.B. um eine Lage "statisch" oder "dynamisch" in der Mitte, eine symmetrische oder eine unsymmetrische handelt. Symmetrische O-H-O-Lagen würden wohl einen noch kürzeren O-O-Abstand in der Brücke erfordern. Eine unsymmetrische Wasserstoffbrücke an der umseitig genannten Stelle der Struktur bedeutet jedenfalls den Verlust des Symmetriezentrums und damit eine Symmetrieerniedrigung. Ob dies der Fall ist, kann nur durch eine Strukturuntersuchung mit Neutronenbeugung völlig entschieden werden.

Wir haben früher (S.11) unsere anfängliche Vermutung erwähnt, dass es sich bei den aus gleicher hydrothermalen Darstellung bei 140°C nach (1f) neben den pseudotetragonalen erhaltenen monoklinen Kristallen nur um eine andere Modifikation der gleichen Verbindung $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{TeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, ein $\text{KTeO}_3(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$, oder um ein $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{TeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ handle, das die höheren Wassergehalte der Darstellungen nach (1b) und (1c) erklären könne (und auch deren IR-Spektren gerecht würde, die freies Wasser verneinen). Ob von der Strukturanalyse her ein solcher höherer Wassergehalt möglich und auch festzustellen ist, soll hier zum Abschluss der Diskussion der Struktur noch erörtert werden.

Versucht man zwei der Formeleinheiten $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{TeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ oder $4 \text{ KTeO}_3(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$, also 4 H_2O mehr als beim bisher als Zellin-

halt diskutierten $2x K_2O \cdot 2TeO_3 \cdot H_2O$ oder $4x KTeO_3(OH)$, in der Elementarzelle unterzubringen, so findet man dafür im Strukturmodell die Lücken zwischen den Kaliumatomen (vgl. Abb. 16) als geeignet. In Übereinstimmung mit der Raumgruppensymmetrie kann man 4 O_{III} die Punktlage $4(e) \frac{3}{4}, y, 0$ geben mit $y = 0,178$. Dann erhält man um diese O_{III} zu den jeweils nächsten Nachbarn je folgende interatomare Abstände:

$K - O_{III}$	2,70 Å (1x) ,	2,77 Å (2x) ,
$O_I - O_{III}$	2,68 Å (2x) ,	2,92 Å (2x) ,
$O_{II} - O_{III}$	2,62 Å (2x) ,	
$O_{III} - O_{III}$	3,08 Å (2x) .	

Diese Abstände sind durchaus von üblicher Grössenordnung. Die Koordination um Kalium normalisiert sich ausserdem von einer Sechs- zu einer Neunkoordination. Dies alles zeigt, dass der Einbau von H_2O -Molekülen in das bislang geschilderte Strukturmodell theoretisch vielleicht wohl möglich wäre.

Von unserer Röntgenstrukturanalyse her findet jedoch das Vorhandensein eines Wassermoleküls an dieser Stelle keine Bestätigung, obwohl (vgl. S.25) die Intensitäten von monoklinen Kriställchen gesammelt wurden, die bei $140^\circ C$ neben den pseudotetragonalen in gleicher Darstellung wuchsen. Weder in der Fouriersynthese der Projektion parallel $[001]$ (Abb. 12), noch in den Differenzsynthesen ($F_o - F_{Te}$) (Abb. 11 u. 13) und ($F_o - F_C$) (Abb. 14) findet man eine entsprechende Elektronendichte. Der R-Wert verschlechtert sich beim Einsetzen eines H_2O -Sauerstoffatoms an der oben angegebenen Position von $R_{hk0} = 0,055_2$ auf $0,095_0$ und $R_{0kl} = 0,069_9$ auf $0,082_2$ (hier von Te überdeckt) wenn alle beobachteten Reflexe berücksichtigt werden. Die Verschlechterung verringert sich auch nicht, wenn man das Sauerstoffatom etwas verschiebt, z.B. im z-Parameter, wie von der

Fouriersynthese in der Projektion parallel [100] her vielleicht naheliegt. (s. Abb. 10)

Von der Röntgenkristallstrukturanalyse her ist also zusätzliches Wasser entsprechend $K_2O \cdot 2TeO_3 \cdot 3H_2O$ oder $KTeO_3(OH) \cdot H_2O$ wie auch $K_2O \cdot 2TeO_3 \cdot 2H_2O$ zu verneinen und die Formel $K_2O \cdot 2TeO_3 \cdot H_2O$ und $KTeO_3(OH)$ gesichert.

Man könnte annehmen, dass dieses zusätzliche Wasser ursprünglich nach der Darstellung vorhanden war, aber schon bei mässiger Trocknung über konz. Schwefelsäure oder P_2O_5 , bei niedriger Temperatur oder im Röntgenstrahl abgegeben worden wäre. Dafür haben wir im isobaren thermischen Abbau jedoch keinen Hinweis gefunden. Der grössere Wassergehalt der Darstellung nach 1b muss durch Einschlüsse bedingt sein.

Die vorstehenden Überlegungen zum zusätzlichen Wassereinbau in die Struktur betrafen nur die monoklinen Kriställchen, die hydrothermal bei $140^\circ C$ oder nach 1b erhalten wurden. Für die bei $240^\circ C$ (nach I 1 a) erhaltenen monoklinen Kristalle liegen eindeutige Wassergehaltsbestimmungen vor. An der Richtigkeit ihrer Formulierung als $KTeO_3(OH)$ kann nach allen Analysenergebnissen und der Strukturanalyse keinerlei Zweifel bestehen.

Die aufgezeigte Röntgenkristallstrukturanalyse dürfte mit den angegebenen Daten (R-Werten etc.) als gut belegt gelten können. Sie vermag so die Befunde der chemischen Analyse zu bestätigen und die von den IR-Spektren noch offengebliebene Frage der Art der Wasserbindung zu beantworten. Sie verneint eine Formulierung als $KTeO_3(OH) \cdot H_2O$, ebenso wie die als $K_2Te_2O_7 \cdot H_2O$ oder $3H_2O$ oder als Tellurit. Die Strukturformel nach MACHATSCHKI (1947) lautet $K^{[6]} [Te^{[6]} O_3(OH)] m$.

Vergleiche dieser Struktur des $\text{KTeO}_3(\text{OH})$ mit anderen ähnlichen sind begrenzt möglich. (Siehe Tabelle 8) So ähnelt sie z.B. in der Verknüpfung der $\text{TeO}_4(\text{OH})_2$ -Oktaeder über jeweils zwei gemeinsame Kanten zu endlosen Ketten ("Säulen", "Türmen") dem $\text{K}_2(\text{HgCl}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (MC GILLAVRY et al. 1938) und dem $\text{K}_2(\text{SnCl}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (BRASSEUR u. RASSENFOSSE, 1939), ferner Verbindungen mit $\text{Me-Cl}(\text{H}_2\text{O})$ -Oktaedern wie $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (VAJNSTAJN, 1952) etc. . Es handelt sich jedoch beim $\left[\text{Te}^{[6]} \text{O}_3(\text{OH}) \right]^{1-}$ um "Zick-Zack"-Ketten; die vier O_I der verbindenden Kanten liegen nicht koplanar. Aber auch in der Art der Einfügung von Kalium und H_2O zwischen die Ketten gibt es Unterschiede, z.B. zu den beiden erstgenannten Verbindungen.

Die meisten Eigenschaften der $\text{KTeO}_3(\text{OH})$ -Kristalle stehen in guter Übereinstimmung mit der aufgezeigten Struktur. Während die bekannten Kaliumtellurate wie $\text{K}_2\text{H}_4\text{TeO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, K_2TeO_4 sehr gut oder wie $\text{KHTeO}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ gut wasserlöslich sind, sind unsere Polymetatellurate es nicht. Im Einklang mit einer Kettenstruktur stehen auch die unterschiedlichen Brechungsquotienten und ferner die Spaltbarkeit parallel zur c-Achse, also parallel zu den Ketten.

Nach der 3. Paulingschen Regel (PAULING 1c.) vermindert die Verbindung von Polyedern über gemeinsame Kanten die Stabilität gegenüber der Verbindung von Polyedern über gemeinsame Ecken. Die Abnahme der Stabilität ist durch den verminderten Abstand der nächstbenachbarten Kationen bedingt. Von hier aus könnte man also verstehen, wenn das $\text{KTeO}_3(\text{OH})$ mit einer Verknüpfung der Te-O -Oktaeder über Kanten weniger stabil wäre, als das $\text{KTeO}_2(\text{OH})_3$ mit einer Verbindung der Te-O -Oktaeder über Ecken. Die nachgewiesene Neigung der nichthydrothermalen Form des $\text{KTeO}_3(\text{OH})$, in das $\text{KTeO}_2(\text{OH})_3$ zurückzukristallisieren, wäre

also ausser von der Korngrösse und den Restkeimen her (vgl. S.13) auch von hierher zu begründen. Dann müssten aber bei der hydrothermal gewonnenen, stabilen Form des $\text{KTeO}_3(\text{OH})$ andere, dem entgegenwirkende, stabilisierende Momente im Spiel sein. Wenn überhaupt im atomaren Bereich, dann könnte die Stabilität oder Instabilität durch die Wasserstoffbrücke entschieden werden und ihr Einbau müsste in besonderem Umfang durch die hydrothermalen Verhältnisse erfolgen.

II) $\text{RbTeO}_3(\text{OH})$

1) Darstellung

Das einwertige Kalium und das in der gleichen Gruppe des Periodensystems nachgeordnete Rubidium haben ähnliche Wirkungsradien. V.M. GOLDSCHMIDT (1926) gab für K^+ einen Radius von $1,33 \text{ \AA}$ und für Rb^+ einen Radius von $1,49 \text{ \AA}$ an. Diese Werte wurden von späteren Autoren weithin bestätigt. (PAULING, 1927 u. ZACHARIASEN, 1931 $\text{Rb}^+ = 1,48 \text{ \AA}$, AHRENS, 1952 = $1,47 \text{ \AA}$; nach KLEBER, 1958). Demnach kann man eine weitgehende kristall-chemische Übereinstimmung der Verbindungen des Kaliums und des Rubidiums erwarten.

Geht man daher bei der Darstellung statt vom Kaliumkarbonat oder von Kalilauge vom Rb_2CO_3 aus, kann man unter sonst gleichen Bedingungen wie bei (1a) bis (1f) das $\text{RbTeO}_3(\text{OH})$ m erhalten.

2) Chemische Analyse

Die chemische Analyse der durch Zugeben von Rubidiumkarbonatlösung zu TeO_3 ($\text{Rb} : \text{Te} = 1 : 1$) bei 230°C im Autoklaven erhaltenen Substanz ergibt nach kräftigem Waschen mit heissem Wasser und Trocknen bei 140°C : für $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 2\text{TeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Mol.-Gew. 556, 196)

	berechnet	gefunden
Te	45,87 %	45,79 %
Rb	30,72 %	30,65 %
H ₂ O	3,24 %	3,33; 3,67; 3,38 %.

Tellur- und Wassergehalt wurden wie beim Kaliumtellurat und Rubidium spektralflammenphotometrisch bestimmt.

Die gefundenen Analysenwerte sprechen recht gut für die berechnete Zusammensetzung.

Bei NORRIS und KINGSMAN (1901) ist eine in der chemischen Zusammensetzung sehr ähnliche Verbindung angegeben, das "RbHTeO₄.1/2H₂O" ⁺⁾ . Es werden jedoch Eigenschaften dieses Tellurats erwähnt, die denen unseres hydrothermal gewonnenen nicht entsprechen. RbHTeO₄.1/2H₂O wird als "amorphes Pulver" oder als "kristalline Kruste" sowie "löslich in kaltem Wasser" beschrieben.

3) Eigenschaften

Das Linienbild der röntgenographischen Pulveraufnahme des Rubidiumtellurats gleicht weithin dem des KTeO₃(OH)_m und lässt auf Isotopie beider Tellurate schliessen. (Die Unterschiede der Pulveraufnahmen von KTeO₃(OH) und RbTeO₃(OH) sind aber grösser als die zwischen denen von KTeO₂(OH)₃ und RbTeO₂(OH)₃.) Auch in zahlreichen weiteren physikalischen und chemischen Eigenschaften gleichen sie sich, so in der Löslichkeit, in der DTA und in der Entwässerung, in der Kristallmorphologie, in den IR-Spektren etc.. In den IR-Spektren sind nur ganz schwache Verschiebungen der Te-O-Banden zu erkennen. (Vgl. Abb. 5b)

⁺⁾ Also Rb₂O.2TeO₃.2H₂O ! Ihre Analysenwerte sprechen allerdings für RbHTeO₄.

Die experimentelle Dichte des $\text{RbTeO}_3(\text{OH})$ wurde pyknometrisch bei 20°C in Toluol zu $4,39 \text{ g.cm}^{-3}$ gefunden und zwar am hydrothermal bei 240°C im Autoklaven (gemäss 1a) gewonnenen grobkristallinen Material.

Die Brechungsquotienten liegen etwas höher als beim $\text{KTeO}_3(\text{OH})$.

Die schon beim thermischen Abbau des Kaliumtellurats (S.19) erwähnten Farbänderungen nach der Entwässerungsstufe oberhalb ca. 400°C sind beim weiteren Aufheizen des $\text{RbTeO}_3(\text{OH})$ besonders augenscheinlich. Ab etwa 535°C beginnend erfolgt bei der nichthydrothermalen Form Verfärbung von weiss nach hellgelb, gelb, braun und dann völlig schwarz, kurz bevor die Schmelze des entwässerten Produkts beginnt. Lässt man es nicht bis zur Schmelze kommen, sondern von der Schwarzfärbung her an Zimmerluft abkühlen, geht die Farbänderung über dunkelbraun nach rubinrot zurück. Diese rubinrote Färbung bleibt bei Zimmertemperatur dauernd erhalten und zwar je höher erhitzt wird bis kurz unter die Schmelztemperatur, um so dunkler rubinrot; hat man nur auf ca. 525°C erhitzt, bleibt die Substanz nach dem Erkalten gelborange, nach ca. 513°C gelb.

Erhitzt man das hydrothermal dargestellte $\text{RbTeO}_3(\text{OH})$ über 260°C und entwässert es damit, setzen die Verfärbungen schon bei wesentlich niedrigeren Temperaturen ein.

Zunächst wurden die Farben auf Mischungen von TeO_2 (weiss), TeO_3 (gelb), Te_2O_5 (hellgelb) (ROSICKY, LOUB u. PAVEL, 1965) und Rb_2O_2 (weissrot), Rb_2O_4 (dunkelorange), Rb_2O_3 (schwarz) Rb_2Te (rot) und TeO (schwarz) zurückgeführt. (Farbangaben - so weit nicht schon vermerkt - nach Chemikerkalender 1956 oder Te- u. Rb-Bd. GMELIN.) Die rubinrote Phase ist jedoch ebenso wie die anderen nach der zweiten Entwässerungsstufe in Wasser,

selbst siedend, kaum merklich löslich. Dies ist mit dem Vorliegen von Rb-Oxiden oder Telluriden nicht vereinbar, da diese wasserlöslich sind (GMELIN Rb-Band.). Also muss es sich bei den Färbungen um typische Eigenschaften der dann jeweils vorliegenden wasserunlöslichen Rb-Te-O-Verbindung handeln. Auf Seite 58 wird sie ausführlicher besprochen.

Die Schmelze der entwässerten Phase beginnt bei ca. 660°C . Kurz nach Beginn der rotflüssigen Schmelze (sie ist auch bei 700°C vollständig) wird wie bei der entsprechenden Kaliumverbindung stärker Sauerstoff abgegeben. Es entsteht auch hier offenbar ein Tellurit, denn der erkaltete Schmelzkuchen ist z.T. wasserlöslich, um so mehr, je länger er in rotflüssiger Schmelze stand.

III) Darstellung des $\text{KTeO}_3(\text{OD})$ und des $\text{RbTeO}_3(\text{OD})$

Kristalle dieser Verbindungen wurden für die Infrarot-Spektren benötigt. Ihre Synthese erfolgte einmal (analog 1a) hydrothermal unter Verwendung von $\text{Te}(\text{OD})_6$ oder TeO_3 und K_2CO_3 bzw. Rb_2CO_3 in D_2O . Zum anderen wurden die nichthydrothermalen Formen gewonnen (gemäß 1d) durch Teilentwässern von $\text{KTeO}_2(\text{OD})_3$ bzw. $\text{RbTeO}_2(\text{OD})_3$ bei ca. 240°C und einem Wasserdampfpartialdruck von ca. 10 Torr in einer Apparatur ähnlich der von MYA THA (1965) zur Darstellung der Deuteropolymetatellursäure angegebenen. Wegen des stark hygroskopischen Verhaltens dieser Substanzen und der somit leicht erfolgenden Aufnahme von (normalem) Wasser aus der Luftfeuchtigkeit wurden sie unter sicherem Luftabschluss in einer Trockenbox über P_2O_5 in CO_2 -freier Stickstoffatmosphäre abgekühlt und verarbeitet (gemörsert etc.).

Die Darstellung der Deuteroorthotellursäure erfolgte wie bei MYA THA (1c.).

KOD wurde durch Lösen von KOH in D_2O und Einengen bei erhöhter Temperatur und vermindertem Druck gewonnen. Lösen und Einengen wurden mehrfach wiederholt, um ein möglichst voll deuteriertes Produkt zu erhalten.

$KTeO_3(OD)$ und $RbTeO_3(OD)$ gleichen in röntgenographischen Pulveraufnahmen den entsprechenden nichtdeutერიerten Verbindungen und zeigen auch ansonsten weithin deren chemische und physikalische Eigenschaften.

B) Ergänzungen zum pseudotetragonalen $\text{KTeO}_2(\text{OH})_3$ sowie Darstellung, Eigenschaften und röntgenographische Untersuchung des isotypen $\text{RbTeO}_2(\text{OH})_3$

I) Ergänzungen zum $\text{KTeO}_2(\text{OH})_3$

In der Reihe unserer Untersuchungen von Alkalitelluraten mit Oktaederkettenstrukturen wurde über das $\text{KTeO}_2(\text{OH})_3$ schon berichtet (LAMMERS u. ZEMANN, 1965). In dieser Arbeit sollen noch die dortigen Angaben ergänzt werden. So können z.B. genauere Darstellungsbedingungen und einige weitere Eigenschaften mitgeteilt werden, wie sie sich bei der Untersuchung des isotypen Tellurats und vor allem des $\text{KTeO}_3(\text{OH})$ m abhoben.

1) Zur Darstellung des $\text{KTeO}_2(\text{OH})_3$

Zur Darstellung dieses Kaliumtellurates erhitzt man am besten wässrige Lösungen von K_2CO_3 , KHCO_3 und $\text{Te}(\text{OH})_6$, H_2TeO_4 oder TeO_3 im Autoklaven oder im zugeschmolzenen Glasrohr auf 115° bis 140°C . Die Konzentration der Lösungen soll möglichst 15- bis 25- oder grösser als 45-prozentig sein, das Molverhältnis des Karbonats zur Tellursäure bzw. zum Tellurtrioxid kann 1:1, 2:1 oder grösser sein ⁺⁾ . In den Lösungen bilden sich dann, vor allem an Gefässwand und -boden, winzige farblose Kriställchen des Tellurats. Fast ebensogut erfolgt nach unseren Erfahrungen die Synthese aus verdünnten wässrigen Lösungen des $\text{K}_2\text{H}_4\text{TeO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (BERZELIUS, 1834), des $\text{K}_2\text{H}_4\text{TeO}_6 \cdot 1,7\text{H}_2\text{O}$ (s.S. 61), oder des K_2TeO_4 (HANDL, 1861), nicht ganz so gut aus Lösungen von KOH und Tellursäure bzw. Tellurtrioxid

⁺⁾ Nicht aber 1:2 oder 1:4; das K:Te-Verhältnis muss also mindestens 2:1 sein, d.h. Kalium muss im Überschuss vorliegen.- Aus Lösungen mit KOH zu $\text{Te}(\text{OH})_6$ im Molverhältnis 1:1 bzw. K_2CO_3 zu $\text{Te}(\text{OH})_6$ im Molverhältnis 1:2 erhielten wir unter den ob. Bedingungen ua. eine wasserunlösliche Verbindung in Form kugeligler glasklarer röntgenamorpher Teilchen mit Eigenschaften von "Elektreten".

vor allem aus konzentrierteren.⁺⁺)

Aus weniger konzentrierten Lösungen (als 25%-ig) ist eine homogene Kristallmasse am ehesten gesichert.⁺⁺⁺) Bei hoher OH-Ionenkonzentration in der Lösung erhält man Kriställchen mit abgerundeten Flächen, bei zu hoher Konzentration unterbleibt die Kristallbildung völlig.⁺⁺) Beim Darstellen vom Karbonat aus ist die Kristallisation nach etwa 24 Stunden bei oa. Temperaturen und Drucken abgeschlossen, d.h. nahezu alles an Tellur umgesetzt.⁺⁺⁺⁺) Aus Lösungen vom KOH aus wird nie die theoretisch mögliche Ausbeute erreicht.⁺⁺⁺⁺⁺)

⁺⁺) Die Kristalle sind in ca. 50%-iger Kalilauge löslich! - Ohne zusätzliche Wasserzugabe, also aus Gemischen trockener Kristalle von KOH oder K_2CO_3 und $Te(OH)_6$ im verschlossenen Rohr über die dann ³ bei ca. 150°C sich einstellende flüssige "Allotellursäure" (MYLIUS, 1901) dieses Tellurat gut kristallin zu erhalten, ist nicht möglich. Ebenso genügt nicht blosses Erhitzen und damit Teilentwässern von $KTeO(OH)_5$ bei ca. 150°C.

⁺⁺⁺) Man beachte die Bildung des $KTeO_3(OH)$ m aus 35- bis 45-prozentigen Lösungen. (Vgl. S. 7 nach AI1f) Es ist zweckmässig, die Karbonatlösungen mit den Tellursäurelösungen schon vor Einstellen in den Autoklaven zusammenzugeben, wobei ein Teil CO_2 entweicht, spätestens beim stärkeren Aufsieden und damit erfolgenden Lösen von Orthotellursäure bzw. Polymetatellursäure oder Tellurtrioxid. Dadurch wird die Bildung des $KTeO_3(OH)$ (nach AI1f) vermieden.

⁺⁺⁺⁺) Aus den Abgüssen dieser Darstellungen kristallisiert - je nach Konzentration schon beim Abkühlen oder sonst später beim Einengen - eine Verbindung in bis zu 2 cm grossen Kristallen, die nach chemischer Analyse und Gitterkonstanten sowie Raumgruppe als $KHCO_3$ (vgl. DHAR, 1936/37) identifiziert wurden. Ihr Tellurgehalt (in Einschlüssen ?) betrug max. 0,3 Prozent.

⁺⁺⁺⁺⁺) Sie erreicht zumeist, selbst nach 48 Stunden bei den oa. hydrothermalen Bedingungen, nur max. 50 Prozent der theoretisch möglichen Ausbeute. Leitet man jedoch dann noch CO_2 (bis zur Sättigung) in die überstehende Kaliumtelluratlösung (wobei $KHTeO_{4.1,5}H_2O$ amorph sich bildet), ist unter oa. hydrothermalen Bedingungen die Ausbeute nach 24 Stunden nahezu quantitativ.

2) Zur chemischen Analyse

Die Ergebnisse der früheren chemischen Analysen wurden durch die weiteren Untersuchungen bestätigt.

Eine CO_2 -Bestimmung nach OELSEN (1951) ergab weniger als 970 ppm.

Auch die neuen Analysendaten sprechen für einen etwas grösseren Wassergehalt, als $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{TeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ zukommt; 3,3 Mol H_2O werden etwa erreicht. Ein Wassergehalt entsprechend $4\text{H}_2\text{O}$ konnte jedoch trotz Erhitzens der Substanz auf ca. 720°C , also weit über den Beginn der Schmelze hinaus, nicht erreicht werden.

Diese Bestätigung des Gesamtwassergehalts war wichtig. Musste doch angenommen werden, dass die früher analysierten Substanzen nicht völlig homogen waren; die Möglichkeit der Kristallisation von $\text{KTeO}_3(\text{OH})$ neben dem $\text{KTeO}_2(\text{OH})_3$ (S.7) war z.Zt. der früheren Analysen noch nicht bekannt.

3) Zu den Eigenschaften

Die Substanzen des $\text{KHTeO}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ nach BERZELIUS (1834) bzw. des $\text{KHTeO}_4 \cdot 1,8\text{H}_2\text{O}$ nach PATRY (1936) wurden wieder stets nur amorph erhalten. Nach Monaten zeigten sich im Röntgendiagramm dieser Substanzen nur Linien des KHCO_3 .

Zu den Angaben der optischen Eigenschaften bei LAMMERS und ZEMANN (lc.) wäre noch zu ergänzen: Bei den aus stärker konzentrierten Lösungen erhaltenen, fast isometrisch ausgebildeten Kristallen treten gelegentlich kleine (110)-Flächen auf. Die Sanduhrstruktur (zu den Ursachen ihrer Entstehung vgl. FARQUAR, 1960) und die Sektorenteilung auf Platten parallel zum Basispinakoid bleiben dabei erhalten.

Es besteht keine temperaturbedingte Spannungsdoppelbrechung. Die schwache Zweiachsigkeit in den einzelnen Sektoren von Platten nach (001) wird auch beim Erhitzen bis etwa 180°C nicht aufgehoben, wie die Untersuchung unter dem Heiztischmikroskop zeigt. Ebenso bleibt auch die Sanduhrstruktur. Die besonders bei Kriställchen aus stärker als 45%-ig konzentrierten Lösungen auftretende Längsstreifung wird etwas deutlicher beim Erhitzen. Kristalle aus Lösungen dieser Konzentration zeigen verstärkt Störungen oder Trübungen im Kreuzungsbereich der Sanduhrstrukturlinien. Die Enden der nach der c-Achse gestreckten Kriställchen sind dagegen stets klar und ungetrübt und bleiben es auch am längsten beim Aufheizen bis über 210°C hinaus (wie sie auch am längsten Lösungsversuchen widerstehen (s.S.14)). Ihre Eigenschaften nähern sich damit denen der monoklinen Kriställchen des $\text{KTeO}_3(\text{OH})$. Eine Kopplung dieser Eigenschaften wie der optischen Anomalie etc. mit bestimmten Temperatur- und Druckverhältnissen und Lösungskonzentrationen, wie sie zur Bildung der monoklinen Kristalle führen, d.h. Schwankungen in der Stärke z.B. der optischen Anomalie in Abhängigkeit von diesen Verhältnissen und Konzentrationen, konnten wir nicht mit Sicherheit feststellen.

Die ursprünglich vermisste Spaltbarkeit tritt bei längsgestreiften Kristallen parallel zur c-Achse auf. Wesentlich deutlicher ist jedoch bei allen Kristallen eine Neigung zur Bildung etwas unförmiger pyramidalen Splitter, ohne dass dabei die Spaltung ganz den Linien der Sanduhrstruktur folgt.

Die Untersuchung der pseudotetragonalen Kriställchen auf Piezoelektrizität ist negativ und schliesst damit ein Symmetriezentrum nicht aus.

Der isobare thermische Abbau des $\text{KTeO}_2(\text{OH})_3$ wurde, wie S. 16 und 69 beschrieben, studiert. Nach der DTA-Kurve (Abb. 1) hat die erste endotherme Reaktion beim $\text{KTeO}_2(\text{OH})_3$ ihr Maximum bei etwa 220°C . Sie ist, wie schon S. 17 gesagt und wie man der Entwässerungskurve bei LAMMERS u. ZEMANN (1c.) entnehmen kann, vor allem durch eine Entwässerung und zwar um etwa 8 Gew.-Prozent, also um $2/3$ des Gesamtwassergehalts, bedingt. Gleichzeitig ändert sich das Röntgendiagramm sprunghaft. $\text{KTeO}_2(\text{OH})_3$ (oder $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{TeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) wandelt sich in das $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{TeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ um.

Der Beginn der Reaktion lässt sich aus den DTA-Kurven für etwa 200°C ablesen. Unter dem Heiztischmikroskop ist eine Trübung der pseudotetragonalen Kristalle schon ab etwa 180°C zu erkennen und zwar von der Kristallmitte her beginnend. Sie schreitet dann von den Prismenflächen her fort und erfasst schliesslich die Enden. (Es ist möglich, dass diese partiellen Entwässerungsvorgänge in der DTA-Kurve der Abb. 1 zum Ausdruck kommen.) Bei etwa 300°C scheint die Reaktion völlig abgeschlossen zu sein, also das monokline Tellurat rein vorzuliegen.

Die Abbaukurven verschiedener Proben des $\text{KTeO}_2(\text{OH})_3$ weichen etwas voneinander ab. Oft ist das einfach durch mehr oder weniger starkes Versprätzen bedingt. (Vgl. die Messpunkte neben der Abbaukurve in Abb. 2.) Deutlich erkennbar ist jedoch der Unterschied zwischen Proben, die von KOH aus, und Proben, die von K_2CO_3 oder KHCO_3 aus dargestellt wurden, und zwar im wesentlichen nur im Bereich dieser ersten endothermen Reaktion; beim weiteren Aufheizen verlaufen die Kurven weithin parallel zueinander (vgl. Abb. 2). Es war möglich, bei den vom Karbonat aus bereiteten Proben manchmal verstärkten CO_2 -Austrieb mit

Beginn der ersten Wasserabgabe und kurz danach nachzuweisen. Besonders bei den aus konzentrierteren Lösungen oft stärker gestört gewachsenen, im Zentrum trüben Kristallen wird anscheinend Mutterlauge eingeschlossen.

Der weitere isobare Abbau des $\text{KTeO}_2(\text{OH})_3$ oberhalb ca. 300°C verläuft wie schon beim $\text{KTeO}_3(\text{OH})$ S.17 beschrieben.

4) Zum Infrarot-Absorptions-Spektrum

Die Abbildungen 3a und 3b zeigen das Absorptionsverhalten des $\text{KTeO}_2(\text{OH})_3$ im Infraroten. Dem Wellenbereich 700 bis 4000 cm^{-1} konnte die Art der Wasserbindung entnommen werden (vgl. LAMMERS u. ZEMANN, lc.). Dieser Wellenbereich wird hier ergänzt durch den von ca. 400 bis 700 cm^{-1} .

Für den erstgenannten Bereich ist noch hinzuzufügen, dass beim deuterierten Produkt natürlich nicht nur die TeOH -Deformationsbande von ca. 1140 cm^{-1} nach 880 cm^{-1} verschoben ist, sondern auch die OH -Valenzbande bei ca. 3000 cm^{-1} nach ca. 2250 cm^{-1} und die $2\text{ } \delta\text{-TeOH}$ von 2300 nach ca. 1660 cm^{-1} , alle um den Faktor von ca. 1,35; ihre Zuordnung dürfte also richtig sein.

Die OH -Valenzbande, die für durch Wasserstoffbrücken praktisch ungestörte OH -Gruppen oberhalb etwa 3600 cm^{-1} liegt, ist in den Ultrarotspektren des $\text{KTeO}_2(\text{OH})_3$ bis zu ca. 3000 cm^{-1} hin verschoben, also noch weiter als beim $\text{Te}(\text{OH})_6$, wo sie bei 3100 cm^{-1} angegeben wird (SIEBERT, 1959). Nach GLEMSER (1961) ist die OH -Valenzbande um so mehr nach längeren Wellen hin verschoben, je stärker die Wasserstoffbrückenbindung ist und um so kürzer der $\text{O-H}\dots\text{O}$ -Abstand darin wird. Demnach müsste beim $\text{KTeO}_2(\text{OH})_3$ also eine noch etwas stärkere Wasser-

stoffbrückenbindung als beim $\text{Te}(\text{OH})_6$ vorliegen und der O-H... O-Abstand noch etwas kürzer sein. MYA THA (1965) gibt für $\text{Te}(\text{OH})_6$ eine Wasserstoffbrücke von 2,7 Å an. Demnach dürfen wir für unser Tellurat die Wasserstoffbrückenlänge vielleicht auf etwa 2,67 Å schätzen. Dieser Wert kommt dem O-O-Abstand von 2,66 Å nahe, der nach der Strukturuntersuchung des $\text{KTeO}_2(\text{OH})_3$ (vgl. LAMMERS u. ZEMANN, loc.) als Wasserstoffbrückenabstand angesehen wird. Damit wird unsere frühere Interpretation der $\text{O}_I\text{-O}_I$ -Abstände zwischen den $\text{[Te}^{[6]}(\text{O},\text{OH})_5]^{1-}$ -Ketten (vgl. Abb. 18) als Wasserstoffbrücken durch die IR-Spektren gestützt.

5) $\text{KTeO}_2(\text{OH})_3$ -verwandte Strukturen

Über den Strukturtyp des $\text{KTeO}_2(\text{OH})_3$ ist schon detailliert berichtet worden (LAMMERS u. ZEMANN, loc.). Neuere Ergebnisse können hierzu nicht mitgeteilt werden, da es trotz vorhandener grösserer Kristalle noch nicht möglich war, einwandfreie Einkristallteile zu präparieren. Tabelle 9 bringt zur Illustration jedoch noch einige dem $\text{KTeO}_2(\text{OH})_3$ verwandte Strukturen:

Das $\alpha\text{-UF}_5$ (ZACHARIASEN, 1949) und das diesem (nach FISCHER und RUDZITIS, 1958) isostrukturelle BiF_5 bilden wie das $\text{KTeO}_2(\text{OH})_3$ endlose Oktaederketten in Richtung der c-Achse unter Verknüpfung der Oktaeder über Ecken. Das $\text{InF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ formt (nach BOKIJ u. KHODASOVA, 1956) $\text{In}(\text{F},\text{H}_2\text{O})_6$ -Oktaeder, die zwei gegenüberliegende Ecken miteinander teilen, so dass auch hier endlose Ketten in Richtung der c-Achse entstehen. Wesentlich besser belegt als bei den bisher genannten Substanzen scheint die dem $\text{KTeO}_2(\text{OH})_3$ ähnliche Kristallstruktur des $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ zu sein (TEUFER, 1964). Die $\text{Fe}(\text{F},\text{H}_2\text{O})$ -Oktaeder sind über F-Atome in Richtung der c-Achse zu endlosen Ketten verknüpft,

zwischen die H_2O gelagert ist, das tetraedrisch von $4(\text{F}, \text{H}_2\text{O})$ -Liganden von vier der benachbarten Oktaeder umgeben ist.

Als dem $\text{KTeO}_2(\text{OH})_3$ verwandte Strukturen können schliesslich noch die rhombischen Substanzen $\text{Tl}_2\text{AlF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (BROSSET, 1937) und $\text{K}_2\text{AlF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (BROSSET, 1942) genannt werden. Auch hier gibt es endlose Ketten und zwar von $\downarrow [\text{Al}^{[6]} \text{F}_5]$, also Oktaeder, die über Ecken zu Ketten verknüpft sind. H_2O befindet sich wie die K - bzw. Tl-Atome zwischen den Ketten.

II) $\text{RbTeO}_2(\text{OH})_3$

1) Darstellung

Geht man bei der Darstellung statt vom Kaliumkarbonat vom Rb_2CO_3 aus, kann man unter sonst gleichen Bedingungen wie beim $\text{KTeO}_2(\text{OH})_3$ erwartungsgemäss (s.S.41) das $\text{RbTeO}_2(\text{OH})_3$ erhalten.

2) Chemische Analyse

Die chemische Analyse des nach Waschen mit siedendem Wasser und mehrtägiger Trocknung im Exsikkator über konz. Schwefelsäure oder bei 140°C erhaltenen Produkts ergibt

	berechnet (für $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 0.2\text{TeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, MG = 592,22)	gefunden
Rb	28,86 %	28,73 %
Te	45,12 %	43,06 %
H_2O	9,13 %	9,33; 8,99; 9,67; 9,57 %

Zur Wasserbestimmung sei noch erwähnt: Bei 105°C geht 0,05 % H_2O weg. Bei stufenweiser Entwässerung geht bis 360°C 6,57 % und von 360°C bis 600°C 3,33 % Wasser über; bei direkter Bestimmung des Gesamtwassers bei 600°C erhält man 8,99 % Wasser. Die Differenz zwischen stufenweiser und direkter Bestimmung wird durch das hygroskopische Verhalten und die "Rückkristallisationstendenz" der Zwischenphase erklärt. Bei 700°C werden schwankende Glühverlust-Werte zwischen 10,9 und 14,2 erhalten, die unserer Erfahrung nach auf Sauerstoffabgabe zurückzuführen sind. (Vgl. Abbau S.19f)

Die Analysenbedingungen entsprachen den S. 9 angegebenen, jedoch wurde Rubidium nur flammenphotometrisch bestimmt.

Das Analysenergebnis spricht mit hinreichender Genauigkeit für die angegebene Formel. Auch hier wird in keinem Fall die Wassermenge erreicht, die der Formel $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 2\text{TeO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ entsprechen würde (nämlich 11,81 %).

Eine Verbindung des Rubidiums von einer dem $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 2\text{TeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ähnlichen chemischen Zusammensetzung (oder auch ein $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 2\text{TeO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) wurde bislang in der Literatur noch nicht genannt.

3) Eigenschaften

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften dieses Tellurats entsprechen weithin denen des $\text{KTeO}_2(\text{OH})_3$, so z.B. das Löslichkeitsverhalten, die DTA- und die Entwässerungs-Kurve (s. Abb. 1), die Form und das Aussehen der Kriställchen mit der Sanduhrstruktur auf den Prismenflächen und der Sektorenteilung auf den Platten parallel zum Basispinakoid. Auch diese Rb-Tellurat-Kristalle sind fast optisch einachsigt mit positiver Doppelbrechung, jedoch sind $n_x = 1,769$, $n_y = 1,687$. Die exp. Dichte wurde pyknometrisch zu $D_{18} = 4,23 \text{ g.cm}^{-3}$ bestimmt.

4) Infrarot-Spektrum

Das Infrarot-Absorptions-Spektrum dieser Substanz (Abb. 5a) gleicht dem von $\text{KTeO}_2(\text{OH})_3$ in der Lage der Wasserbanden weithin. Es verneint damit auch ein freies Wassermolekül und spricht für die Formulierung als $\text{RbTeO}_2(\text{OH})_3$.

5) Röntgenographische Untersuchung

Die Debye-Scherrer-Aufnahmen des $\text{RbTeO}_2(\text{OH})_3$ verweisen auf Isotypie mit dem pseudotetragonalen Kaliumtellurat. Die Er-

gebnisse der nachfolgenden weiteren röntgenographischen Untersuchung bestätigen sie.

Für die Einkristall-Röntgenaufnahmen stand s.Zt. nur ein recht winziges Kriställchen des $\text{RbTeO}_2(\text{OH})_3$ von der Form eines tetragonalen Prismas von etwa 0,03 mm Länge und einer Basiskante von 0,007 mm zur Verfügung. (Inzwischen wurden Kriställchen gleicher Grösse wie beim K-Tellurat erhalten.) Die Drehkristallaufnahme davon ($\text{CuK}\alpha$ -Strahlung) ergibt $c_0 = 7,28 \text{ \AA}$. Sie zeigt schon die etwas stärkere Intensität der beim $\text{KTeO}_2(\text{OH})_3$ so schwachen 1. und 3. Schichtlinie; die Pseudohalbierung der Gitterkonstanten ist beim $\text{RbTeO}_2(\text{OH})_3$ also nicht so stark ausgeprägt. Die Weissenberg-Aufnahme ($\text{CuK}\alpha$ -Strahlung) um $[001]$ erweist dies ebenfalls und ergibt weiterhin beim Vermessen der äussersten, nach K_1 und K_2 aufgespaltenen Reflexe $a_0 = 7,96 \text{ \AA}$. Aus Precession-Aufnahmen ($\text{AgK}\alpha$ -Strahlung) wurden die obigen Werte der Gitterkonstanten mit $a = 7,94 \text{ \AA}$ und $c = 7,29 \text{ \AA}$ bestätigt. - Der Unterschied zur Grösse der Gitterkonstanten von $\text{KTeO}_2(\text{OH})_3$ ist also recht gering. - Mit den gemittelten Werten der Gitterkonstanten von $\text{RbTeO}_2(\text{OH})_3$ ($a_0 = 7,95 \pm 0,02 \text{ \AA}$ und $c_0 = 7,28 \pm 0,01 \text{ \AA}$) ist $a:b = 1:1:0,9198$. Die röntgenographische Dichte beträgt mit 4 $\text{RbTeO}_2(\text{OH})_3$ pro Elementarzelle $D_r = 4,27_4 \text{ g.cm}^{-3}$, die mit der experimentellen Dichte $D_{18} = 4,23_3 \text{ g.cm}^{-3}$ gut übereinstimmt. Die in den Weissenberg-Aufnahmen der 0. bis 3. Schichtlinie erkennbaren systematischen Auslöschungen führen wiederum auf die Raumgruppen P_{42}/m und P_{42} ; die Isotypie mit dem $\text{KTeO}_2(\text{OH})_3$ ist damit erwiesen.

Von dem winzigen Kriställchen ca. Grösse wurden parallel $[100]$ aus einem kurzen Set (4 multipler Aufnahmen) auf einer integrierenden Precession-Kamera die Intensitäten der Äquatorreflexe gesammelt.

Die mit den zugehörigen F^2 gerechnete Pattersynthese zeigt anstelle des Kaliums das Gewicht des Rubidiums, jedoch ansonsten kaum eine messbare Änderung der Koordinaten.

Setzt man die F_0 aus den Aufnahmen des Rb-Tellurats in die letzte Strukturfaktorrechnung des Kaliumtellurats parallel [100] ein, ergibt sich bei gleichen B-Werten der isotropen Temperaturfaktoren und gleichen Koordinaten, jedoch der Streukurve des Rubidiums Rb^+ , für die 22 Reflexe der Pseudozelle ein R-Wert von 0,13₈ (gegenüber 0,10₃ beim Kalium), einschliesslich der 13 "Zwischenreflexe", deren F_c zu Null berechnet sind, wegen der grösseren Zahl und Stärke der Abweichung $R = 0,30_4$ (statt 0,15₂ beim Kaliumtellurat).

Tabelle 10 zeigt dazu den Vergleich zwischen den $|F_0|$ und F_c der Okl-Reflexe und lässt die gegenüber $KTeO_2(OH)_3$ (vgl. LAMMERS u. ZEMANN, lc.) grössere Intensität der Zwischenreflexe erkennen.

Eine Fourier-Synthese der gleichen Projektion nur mit den Reflexen der Pseudozelle und deren Vorzeichen aus der Strukturfaktorrechnung zeigt die Elektronendichte von Rb^+ anstelle von K^+ . Die Auslängungen dieser "atomic peaks" sind im mindestens gleichen Masse vorhanden wie beim $KTeO_2(OH)_3$; das deutet also auf ein ebenso starkes Abweichen von Rb und O_{II} von der "Ideallage" (vgl. Abb. 18) hin.

Diese Hinweise können wohl die grundsätzliche Richtigkeit des Strukturtyps von $KTeO_2(OH)_3$ stützen, wenigstens im Hinblick auf die Lage der schwereren Atome Te und K bzw. Rb. Da wegen der hohen Ordnungszahl von Rb die Ungenauigkeit in der Parameterbestimmung von Sauerstoff beim $RbTeO_2(OH)_3$

nur noch erhöht wird und ebensowenig brauchbare Kristalle (gleiche optische Anomalie) vorhanden waren wie beim Kaliumtellurat, wurde auf eine weitergehende Strukturanalyse verzichtet.

III) Darstellung des $\text{KTeO}_2(\text{OD})_3$ und des $\text{RbTeO}_2(\text{OD})_3$

Die Synthese dieser für IR-Spektren benötigten Verbindungen erfolgte in einem Hostaflonröhrchen im zugeschmolzenen und eingeschlossenen Pyrex B-Glasrohr unter ähnlichen Bedingungen wie beim $\text{KTeO}_2(\text{OH})_3$ (S.46) und $\text{RbTeO}_2(\text{OH})_3$ (S.53). Jedoch wurde von K_2CO_3 bzw. Rb_2CO_3 , KOH oder, besser noch, KOD ausgegangen und anstelle von normaler Orthotellursäure und H_2O Deuteroorthotellursäure oder Tellurtrioxid (amorph, gelb) und D_2O benutzt.

Mit TeO_3 in K_2CO_3 - D_2O -Lösung wurde zwar der Umweg über die Deuterierung von Tellursäure und Kalilauge vermieden. Aber es konnte hierbei nicht das Entweichen von CO_2 vor dem Verschiessen des Glasrohres erreicht werden; CO_2 wurde erst frei, wenn TeO_3 bei höherer Temperatur in Lösung ging und die (s. S. 8) entstandene stark saure Polymetatellursäure CO_2 austrieb. Meistens zerbarst dann das Glasrohr durch den hohen CO_2 -Druck, oder aber es bildeten sich (nach AI1g) die monoklinen $\text{KTeO}_3(\text{OD})$ -Kristalle neben den pseudotetragonalen des $\text{KTeO}_2(\text{OH})_3$. Günstiger war es daher, wenn schon Karbonat verwendet wurde - und beim $\text{RbTeO}_2(\text{OD})_3$ war nur dieser Weg möglich -, durch Zugabe der Deuteroorthotellursäure zur heissen Karbonatlösung vor dem Verschiessen des Glasrohres möglichst viel CO_2 entweichen zu lassen. Bei Verwendung von TeO_3 und KOD als Ausgangssubstanzen für die Synthese war wegen der relativ langsamen Löslichkeit von TeO_3

in heisser KOD-Lösung ein grösserer Überschuss an KOD und eine längere Standzeit bei ca. 120°C erforderlich.

$\text{Te}(\text{OD})_6$ und KOD wurden wie S.44 angegeben gewonnen.

$\text{KTeO}_2(\text{OD})_3$ und $\text{RbTeO}_2(\text{OD})_3$ gleichen in den röntgenographischen Pulveraufnahmen wie auch in den sonstigen Eigenschaften den entsprechenden nichtdeuterierten Verbindungen (ausser natürlich, wenn das Deuteron zur Wirkung kommt).

C) Darstellung und Eigenschaften wasserfreier, farbiger Tellurate des Kaliums und des Rubidiums

Beim isobaren thermischen Abbau des $\text{KTeO}_2(\text{OH})_3$ und des $\text{KTeO}_3(\text{OH})$ und ihrer isotypen Rb-Tellurate erhält man kurz unterhalb (oder aus) der beginnenden Schmelze wasserfreie, feinstkristalline, farbige Phasen (s.S. 19 u. 43). Debeye-Scherrer-Aufnahmen ⁺⁾ zeigen, dass man diese Phasen grösstenteils auch hydrothermal darstellen kann und zwar getrennt. Wir erhielten sie in einzelnen Kriställchen neben dem $\text{KTeO}_3(\text{OH})$ bzw. dem $\text{RbTeO}_3(\text{OH})$, wenn die Karbonatlösungen mit dem TeO_3 oder der Tellursäurelösung im Autoklaven bei ca. 255°C zusammengegeben wurden, vermutlich unter der Wirkung des vorübergehend auftretenden hohen CO_2 -Druckes (vgl. S. 7). In bisher bis zu 40-prozentigen Anteilen an der Ausbeute stellten sie sich bei ca. 360°C ein. Wegen ihrer Farbe (gelb bis orange beim Kalium, dunkelrot beim Rubidium) sind die Kriställchen dieser wasserfreien Phasen neben den farblosen Kristallen der $\text{MeTeO}_3(\text{OH})$ Verbindungen nicht zu übersehen.

⁺⁾ Abb. 19b zeigt das Röntgendiagramm der im Abbau des Kaliumtellurats bei ca. 550°C gewonnenen Mischphase.

Sie sind z.T. in Wasser, konz. Salzsäure und Kalilauge kalt und siedend nicht oder kaum löslich, langsam löslich in siedendem Königswasser und noch besser löslich in siedender halbkonzentrierter Schwefelsäure. / Nach den Röntgendiagrammen sind die einander entsprechenden Verbindungen des Kaliums und des Rubidiums isotyp.

Die Zusammensetzung entspricht etwa $K_2O \cdot 2TeO_3$ bzw. $Rb_2O \cdot 2TeO_3$.

Die chemischen Analysen ergaben:

	berechnet für $K_2O \cdot 2TeO_3$: (MG = 445,4)	gefunden:
K	17,57 %	18,6; 17,9; 18,2 %
Te	57,30 %	58,9; 58,09; 57,9 %
	berechnet für $Rb_2O \cdot 2TeO_3$: (MG = 538,14)	gefunden:
Rb	31,77 %	32,8; 33,2; 32,5 %
Te	47,42 %	48,9; 49,1; 48,7 %

Es ist wahrscheinlich, dass die farbigen Substanzen weniger Sauerstoff enthalten als $Me_2O \cdot 2TeO_3$ zukommt. Dafür sprechen nicht nur die chemischen Analysen, sondern auch die nachgewiesene Sauerstoffabgabe beim isobaren Abbau im Bereich der Bildung dieser Phasen. Das Me-Te-Verhältnis 1:1 bleibt nach den bisherigen Analysen gewahrt.

Bislang war es noch nicht möglich, genauere Ergebnisse der chemischen Analysen zu erlangen. Die im isobaren Abbau erhaltenen Produkte dieser Phasen waren ebenso wie die hydrothermal gewonnenen nie ganz homogen, erstere, weil die Sauerstoffabgabe dort fast kontinuierlich und in einem relativ engen Temperaturbereich erfolgt (vgl. auch die DTA-Kurve Abb. 1b, die keine stärkere Stufung im Bereich der beginnenden Schmelze erkennen lässt, also auf die Bildung einzelner Phasen

verweist), letztere, weil beim Auslesen der gefärbten Kristalle unter dem Mikroskop Spuren des wasserhaltigen $\text{MeTeO}_3(\text{OH})$ noch nicht völlig vermieden werden konnten.

Das weitere Studium der wasserfreien Verbindungen gilt vor allem den hydrothermal dargestellten. Hydrothermal sind unserer Erfahrung nach am ehesten reine Phasen zu erlangen, da sich hier ihre Existenzbereiche über einen grösseren Temperaturumfang und bei höheren Drucken (wie durch CO_2 bewirkt) zu niederen Temperaturen hin verteilen. Zum anderen wird versucht, hydrothermale Kristalle zu erhalten, um an diesen die Röntgenstrukturanalyse zu beginnen und von dieser die Frage des Sauerstoffgehalts genauer beantworten zu lassen.

Die Aufklärung der Struktur dieser Phasen erscheint auch besonders erstrebenswert wegen der Farben, die auf vorhandene Te-Te-Bindungen (wie analog S-S beim $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6$ etc.) und Elektronenübergänge hinweisen könnten. U.W. sind beim Tellur noch keine derartigen Verbindungen untersucht oder bekannt. -

Erwähnt werden sollte abschliessend noch: Wesentlich stärker als bei 250°C erfolgt bei 320° bis 540°C , also den Temperaturen der hydrothermalen Darstellung der farbigen Phasen, gelegentlich die Reduktion von Tellur, besonders wenn einmal das Einschlussrohr gerissen ist. Tellur hatte sich dann in rhomboedrischen Kristallen, hexagonalen Nadeln oder farnkrautförmigen Mustern auf den Wänden des Platintiegels oder des Stahlautoklaven niedergeschlagen. Es liegen Anzeichen dafür vor, dass dieses Tellur aus der Dampfphase reduziert wurde, d.h. also, dass auch die bei unseren Versuchen vorliegenden Verbindungen des sechswertigen Tellurs unter den ge-

gegebenen Bedingungen wie TeO_2 mit Wasserdampf (vgl. GLEMSER et al. 1963, 1964, 1965) reagiert haben müssen.

D) Darstellungsmethoden, chemische Analysen und röntgenographische Daten zweier weiterer Kaliumtellurate

1) $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{TeO}_3 \cdot \text{ca. } 3,7\text{H}_2\text{O}$ ⁺⁾

Farblose Kriställchen von der Form kleiner Säulchen oder Blättchen erhielten wir beim langsamen Einengen von Kaliumtelluratlösungen (K:Te-Verhältnis 2/1) an Zimmerluft und bei Raumtemperatur vor allem dann, wenn die zur Darstellung des nachgenannten Kaliumtellurats benutzten Lösungen zuvor kurz aufgesiedet worden waren. Die Säulchen wuchsen zumeist senkrecht zum Boden der Petrischale, behielten einige Tage ihren Glanz, wurden dann aber matt und zersetzten sich von der Oberfläche her.

Nach Waschen mit Kalilauge der Dichte $1,135 \text{ g.cm}^{-3}$ sowie mit Methanol und Äther unter Absaugen und Trocknen über Silikagel ergab die Analyse frisch dargestellter Proben:

	berechnet (für $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{TeO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, MG = 341,87)	gefunden
K	11,86 %	23,0 %
Te	37,45 %	37,6 %
H_2O	21,09 %	20,4; 20,13; 19,7 %

Diese Befunde der chemischen Analyse sprechen für eine Zusammensetzung $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{TeO}_3 \cdot \text{ca. } 3,7\text{H}_2\text{O}$. - Ein Kaliumtellurat dieser Zusammensetzung wurde bislang noch nicht in der Literatur angegeben.

⁺⁾ Rö-Pulverdiagramm Abb. 19d

Aus Drehkristallaufnahmen um die Längsachse der Säulchen (also senkrecht zur ovalen Fläche) ermittelten wir eine Gitterkonstante $c = 17,6 \text{ \AA}$, aus Weissenberg-Aufnahmen (ebenfalls mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, Ni-Filter) der 0. bis 5. Schichtlinie $b = 13,4 \text{ \AA}$ und $a = 6,5 \text{ \AA}$ eines rhombischen Gitters. Die systematischen Auslöschungen führen auf die charakteristischen Raumgruppen Immm , I222 , $\text{Im}2\text{m}$ oder $\text{Imm}2$. Das Achsenverhältnis beträgt $a:b:c = 0,486:1:1,317$. Die experimentelle Dichte wurde nach der Schwebemethode zu $D_{18} = 2,81 \text{ b.cm}^{-3}$ bestimmt. Die röntgenographische Dichte berechnet sich mit einem Zellinhalt von $8 \text{ K}_2\text{O} \cdot \text{TeO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ zu $D_r = 2,79 \text{ g.cm}^{-3}$.

2) $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{TeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ⁺⁾

Von diesem vielfach dargestellten Tellurat (BERZELIUS, 1834, RETGERS, 1892, GUTBIER, 1902, HUTCHINS, 1909, ROSENHEIM-JANDER, 1918, MEYER-HOLOWATYI, 1948 und SIEBERT, 1959) erhielten wir Einkristalle am besten in Anlehnung an HUTCHINS und zwar in Form langer Nadeln oder derber monokliner Prismen. Frische Orthotellursäure wurden in wässriger KOH-Lösung der Dichte $1,135 \text{ g.cm}^{-3}$ gelöst (K:Te-Verhältnis = 2:1) und diese so erhaltene Lösung dann bei ca. 25°C langsam eingeengt. Am schnellsten erhielt man die Kristalle nach Versetzen mit etwas Methanol oder noch besser nach Impfen mit Kristallen dieses Pentahydrats. Die relativ schnell wachsenden Kristalle rissen zumeist bei Erreichen einer bestimmten Grösse schon in der Lösung, spätestens aber beim Waschen mit Methanol und Äther (nach Abspülen der Kristalle mit einer KOH-Lösung ca. Dichte) unter Absaugen, und zwar wie abgeschrecktes Glas.

⁺⁾ Röntgenpulveraufnahmen Abb. 19d

An Luft und im Röntgenstrahl zersetzten sich die zunächst glänzenden farblosen Kristalle langsam.

Die Analyse des an Zimmerluft gut getrockneten Materials hatte folgende Resultate:

	berechnet (für $K_2O \cdot TeO_3 \cdot 5H_2O$, MG = 359,89):	gefunden:
K	21,76 %	21,6; 21,2; 22,0 %
Te	35,45 %	35,7; 35,2; 35,1 %
H_2O	25,01 %	26,8; 26,34; 25,3 %

Aus Drehkristallaufnahmen ($CuK\alpha$ -Strahlung, Ni-Filter) um die Längsachse der monoklinen Prismen erhielten wir $b = 6,959 \text{ \AA}$. Weissenberg-Aufnahmen des Äquators sowie der 1. bis 3. Schichtlinie mit gleicher Strahlung ergaben ein monoklines Gitter mit $a = 15,71 \text{ \AA}$, $c = 17,88 \text{ \AA}$ und $\beta = 113^\circ$.

Die systematischen Auslöschungen verwiesen auf die charakteristischen Raumgruppen $C2/c$ oder Cc . Das Achsenverhältnis beträgt $a:1:c = 2,2604:1:2,5726$. Als experimentelle Dichte fanden wir nach der Schwebemethode und pyknometrisch

SIEBERT (1959) schloss aus dem Infrarot-Spektrum dieser Verbindung auf ein $K_2 [TeO_3(OH)_2] \cdot 4H_2O$ oder - wenn die Sechser-Koordination um Tellur erhalten bliebe - ein "mehrkerniges Anion". Nach den von uns gefundenen o.a. Gitterkonstanten und Dichten, dem Winkel β und der Raumgruppe muss es sich bei dem bei Abschluss dieser Arbeit bekanntgewordenen $K_2H_4Te_2O_{10}(H_2O)_x$ von LINDQVIST u. WENGELIN (1965) um die gleiche Verbindung handeln. Diese Verf. fanden durch Strukturanalyse darin ein dimeres Anion $[Te_2O_6(OH)_4]^{4-}$ und bestätigen damit SIEBERT. Die ausserdem von ihnen gefundenen, noch vorläufigen Te-O- und Te-Te-Abstände wurden schon von uns an anderer Stelle diskutiert. (S.32 u.34) Endgültige Werte und die vollständige Strukturanalyse liegen noch nicht vor, da die Verf. noch neue, genauere Intensitäten sammeln müssen, vor allem um einige Kristallwasserlagen und überhaupt den Wassergehalt endgültig bestimmen zu können. Eben der gleiche Grund führte im hiesigen Institut zur Unterbrechung der Strukturanalyse dieses Tellurats. Die gesammelten Intensitäten waren infolge der oben genannten Kristalleigenschaften (Zersetzung an Luft oder im Röntgenstrahl, vermutlich infolge Wasserabgabe) nicht einwandfrei.

in Toluol $D_{18} = 2,66_7 \text{ g.cm}^{-3}$. Mit einem Zellinhalt von 8 $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{TeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ wurde die röntgenographische Dichte zu $D_r = 2,66_0 \text{ g.cm}^{-3}$ berechnet.

MUTHMANN hat nach GROTH (1908) die von STAUDENMAYER (1895) dargestellten Kristalle dieses Tellurats vermessen. Nach ihm beträgt das Achsenverhältnis $a:1:c = 2,008081:1,3176$; $\beta = 97^\circ 15'$. Diese Zelle stellt eine Transformation der un-
seren nach 10T/020/101 dar.

Strichdiagramme nach Debye-Scherrer-Aufnahmen

In Abb. 19 sind zwecks Vergleich ^{+) Strichdiagramme von Debye-Scherrer-Aufnahmen einiger Tellur-Verbindungen aufgeführt, die bisher besprochen wurden, so vom $\text{KTeO}_2(\text{OH})_3$ und $\text{RbTeO}_2(\text{OH})_3$ und ferner vom $\text{K}_2\text{H}_4\text{TeO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, vom $\text{K}_2\text{H}_4\text{TeO}_6 \cdot 1,7 \text{H}_2\text{O}$. Ausserdem werden Diagramme von einigen Verbindungen gebracht, die sich zwar als kristallin erwiesen, sich jedoch zum Sammeln weiterer röntgenographischer Daten nicht eigneten, da keine Einkristalle zu gewinnen waren.}

E) Ergänzungen zur Präparations- und Untersuchungsmethodik

1) Zur Darstellung benutzte Substanzen

Als Ausgangssubstanzen zur Darstellung der Tellurate wurden im allgemeinen käufliche, möglichst analysenreine Chemikalien benutzt und zwar:

Orthotellursäure nach RIEDEL DE HAEN, FEINCHEMIE (ARCO)-Berlin (rein) SCHUCHARDT (techn.) und ROTH (rein u. p.A.), KOH, K_2CO_3 , Rb_2CO_3 und Te p.A. nach MERCK, K_2TeO_3 (ARCO-CHEMIE Berlin), Ti_2CO_3 , Cs_2CO_3 , D_2O nach MERCK und ROTH.

^{+) Die Angaben beschränken sich daher auf die Angaben der θ -Werte und der photometrierten Intensitäten. Alle Debye-Scherrer-Aufnahmen erfolgten auf Seemann-Röntgenkameras von 57,3 cm Durchmesser und Ni-gefilterter $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung.}

Ferner wurde Orthotellursäure $\text{Te}(\text{OH})_6$ m und k selbst dargestellt nach den Vorschriften der Literatur (vgl. GMELIN, Tellurband 1940) und zwar nach STAUDENMAYER (1896) durch Oxydation von Tellur mit Chromsäure, nach GUTBIER u. FLURY (1902) und GUTBIER u. WAGENKNECHT (1904) durch Oxydation einer Lösung von TeO_2 in KOH mit H_2O_2 und Aus- und Umfällen mit HNO_3 und schliesslich am vorteilhaftesten mit Perchlorsäure in der von KIENBAUM (1960) angegebenen Form nach MEYER und MOLDENHAUER (1921).

Die Reinigung der Orthotellursäure erfolgte in allen Fällen durch mehrfach wiederholte Umkristallisation aus heiss konzentrierten wässrigen Lösungen.

TeO_3 (amorph, gelb) wurde durch 24-stündiges Erhitzen von Orthotellursäure bei ca. 300°C erhalten, Polymetatellursäure durch mehrstündiges Erhitzen an Luft auf ca. 120°C . (Vgl. Tellurband GMELIN 1940).

Reinheitsbestimmungen der Tellursäuren wurden nach CLAUDER, (1932) durch thermischen Abbau bei 600°C zu TeO_2 durchgeführt.

2) Apparatives

zur hydrothermalen Darstellung der Polymetatellurate

Zur Darstellung bei max. 140°C wurde in vielen Fällen als Druckgefäss der "Siko-Spezialtopf" der Firma WMF benutzt.

Wurden als Kristallisationsgefässe Behälter aus Glas, Keramik, Nickel oder Platin verwendet, hafteten die Kriställchen zumeist in Schichten fest an den Gefässwänden und waren fast nur unter Zerstörung oder Beschädigung der Behälter davon zu lösen, am ehesten noch nach längerem Sieden in Wasser. Die meisten Gläser wurden ausserdem im Kristallisationsbereich leicht angegriffen.

Gefässmaterialien aus dünnwandigem und daher flexiblem Polytetrafluoräthylen (Teflon, Hostaflon TF 14) erwiesen sich als besser geeignet, da sie nicht angegriffen wurden und von ihnen die Kristallschichten leicht und verlustlos durch Biegen der Schalenwände abzusprengen waren, sofern deren Oberfläche noch nicht erheblich angeraut war.

Als geeignet erwiesen sich bei 140°C auch noch Gefässe aus Niederdruckpolyäthylen (Hostalen etc.), die ebenfalls von den Ausgangslösungen und bei der Kristallisation nicht zersetzt wurden. Da die Entstehungstemperaturen von $\text{KTeO}_2(\text{OH})_3$ und $\text{RbTeO}_2(\text{OH})_3$ weithin den Verformungstemperaturen dieser Materialien entsprechen und ausserdem deren geringe Dichte die verformten Teile in der Lösung schweben liess, führten sie eher zu locker liegenden Kristallmassen und "Einkristallen". Allerdings war stets ein Umbecher aus Hostaflon oder Teflon für derartige Behälter erforderlich.

Das temperaturbedingte Verformen des Polyäthylens ermöglichte im grossen, unhandlichen Drucktopf auch auf einfache Weise das Zusammenfliessen der Ausgangslösungen zur Darstellung von $\text{KTeO}_3(\text{OH})$ und $\text{RbTeO}_3(\text{OH})$ nach Altg bei ca. 140°C , wenn z.B. ein Hostalenbecher mit der Tellursäure in einer Hostaflonschale stand, die die Karbonatlösung enthielt, und sich der Polyäthylenbecher bei ca. 135° bis 140°C langsam zu verformen begann. Materialien mit einer relativ hohen Kristallitschmelz- bzw. Verformungstemperatur im Bereich von 140°C aus Niederdruckpolyäthylen oder bei 160°C aus isotaktischem Polypropylen führten zu mehr monoklinen Kristallen.

Das Zusammenfliessen der Ausgangssubstanzen bei ca. 230°C zur Darstellung reiner monokliner Phasen wurde in einem Autoklaven folgendermassen bewerkstelligt:

Der Stahlautoklav enthielt einen in der Höhe gut passenden Einsatz aus Teflon (oder Hostaflon TF14), bestehend aus einem Teflonbecher mit Teflondeckel. Der konisch geformte Deckelrand verschloss den Becher dicht, insbesondere wenn (durch zwischengelegte Teflonscheiben nachstellbar) der Schraubverschluss des Stahlautoklaven auf diesen Deckel drückte. Der Teflondeckel war ferner so dimensioniert, dass er etwa bis zur halben Höhe des Teflonbeckers in diesen hineinragte. Durch drei Bohrungen war der Deckel zum Teil ausgehöhlt. Diese Bohrungen nahmen die Ausgangslösungen bzw. -substanzen auf. So befand sich z.B. in der einen durch Teflonstopfen verschlossenen Bohrung die Kalilauge, in der anderen verschlossenen Bohrung die Tellursäurelösung, in der dritten, stets offenen, Wasser und zwar solange auf die Temperatur von 230°C aufgeheizt wurde. Der verschlossene Stahlautoklav stand währenddessen umgekehrt, also mit dem Schraubverschluss unten, und in dem Autoklaven der Tefloneinsatz ebenfalls mit dem Deckel unten. Waren im Innern des Autoklaven bzw. des Teflonbeckers sicher 230°C erreicht, wurde der Autoklav sofort umgedreht, die die Bohrungen verschliessenden Teflonstopfen fielen herunter und die in den Bohrungen des Teflondeckels befindlichen Lösungen flossen im Teflonbecher zusammen. Durch eine Neigung der Bohrung, die die Kalilauge enthielt, wurde erreicht, dass diese zuerst in den Becher floss und also stets ein Kaliumüberschuss gesichert war.

Bei einem Teil der Versuche war ein etwas kleinerer Tefloneinsatz der beschriebenen Form in ein Pyrex-B-Glasrohr eingeschlossen, das sich wiederum im Stahlautoklaven befand. Der zusätzliche Einschluss in ein Glasrohr erwies sich aber als nicht unbedingt erforderlich, da der Tefloneinsatz dicht genug schloss.

Zum Aufheizen diente bis ca. 250°C ein Trockenschrank, bis 420°C ein kipparer Rohrofen.

Zur Darstellung bei 420°C (nach AI1f) diente ein Platintiegel im eingeschlossenen Rohr als Kristallisationsgefäß.

3) Bestimmung der Löslichkeit

Die Bestimmung der Löslichkeit erfolgte durch Bestimmung des Bodenkörpers nach Absitzen der Trübung und wurde in Zweifelsfällen durch Bestimmung des Tellurgehaltes im Filtrat der überstehenden Lösung kontrolliert. Dabei war besonders auf die durch das Filter gehenden feinen Teilchen der Tellurate (z.T. kleiner als $0,5\mu$) zu achten, die eine grössere Löslichkeit, als der Wirklichkeit entsprechend, vortäuschen konnten. Eventuelle Umwandlungen des Bodenkörpers wurden durch röntgenographische Pulveraufnahmen überprüft.

4) Papierchromatographische Bestimmung von Te^{IV} u. Te^{VI}

Zur schnellen qualitativen Bestimmung von Te^{IV} und Te^{VI} wurde die Papierchromatographie nach dem Verfahren von SCHNEER und OERDÖGK (1960) benutzt. Das Lösungsmittel war n-Butanol mit 3n HCl gesättigt. Als Detektionsmittel diente eine Lösung von SnCl_2 . Das benutzte Papier war SCHLEICHER u. SCHÜLL 2043A.

5) Weitere Bestimmungsmethode von Te^{IV} neben Te^{VI}

Der Anteil von Tellurat neben Tellurit wurde ferner nach Angaben von LENHER und WOLLESENSKI (1913) bestimmt. Die Substanzen wurden in Salzsäure gelöst, dann dieses in eine Kaliumjodid-Lösung getropft und danach mit Natriumthiosulfat titriert.

6) Zur Bestimmung des Brechnungsquotienten

Die Bestimmung der Brechzahlen erfolgte nach der Einbettungsmethode und mit einem Refraktometer nach Jelley. Als Einbettungslösungen wurden Methylenjodid ($n = 1,74$) und sein Gemisch mit α -Monobromnaphthalin ($n = 1,660$) sowie Methylenjodid, in dem reiner Schwefel bis zur Sättigung gelöst war und so ein n von 1,775 erreicht wurde, benutzt.

7) Zum isobaren thermischen Abbau

Zur Differentialthermoanalyse wurde 1 Gramm Substanz mit Al_2O_3 als Vergleichssubstanz durch einen programmgesteuerten Ofen mit einer Geschwindigkeit von 1 bzw. $2,5^\circ$ /Minute aufgeheizt, wobei endotherme oder exotherme Effekte in der Versuchssubstanz eine Spannung in dem in der Substanz befindlichen Thermoelement erzeugten, die die Messapparatur in Abhängigkeit von der Ofentemperatur registrierte (vgl. Apparatur bei LIPPMANN, 1957 u. SMYKATZ-KLOSTE, 1964).

Die Aufnahme der Entwässerungskurve erfolgte zunächst mit Hilfe der zur Bestimmung des Gesamtwassergehaltes benutzten Apparatur. Bei bestimmten Temperaturen wurde nach jeweils mehreren Stunden Standzeit die Wasseraufnahme des Magnesiumperchloratrohres festgestellt. Die durch die DTA angezeigten Reaktionsbereiche dienten als Hinweise auf interessante Temperaturbereiche. Mit der Wasseraufnahme wurde gleichzeitig der Gewichtsverlust der Substanz bei den betreffenden Temperaturen registriert. Er war zumeist grösser als die aufgenommene Wassermenge. Deutliche Unterschiede verwiesen auf anderweitige Reaktionen wie CO_2 - und Sauerstoffabgabe. Diese Temp.-Bereiche wurden dann besonders auf CO_2 -Abgabe (in Kalilauge) und Sauerstoffabgabe (in alkalischem Pyrogallol) überprüft. Wegen der

relativ hohen Aufheizgeschwindigkeit bei der DTA ergibt sich natürlich gegenüber der mehrstündigen Erhitzungsdauer bei der Aufnahme der Glühverlust- und der Entwässerungskurve eine Verschiebung der Beginntemperaturen. Der isobare Abbau erfolgte dann ähnlich wie bei MYA THA (1965) angegeben.

8) Infrarot-Absorptionsspektren

Messmethodik

Die Infrarot-Absorptionsspektren wurden im Wellenbereich von 4000 bis 760 cm^{-1} unter Verwendung eines NaCl-Prismas, im Bereich von 760 bis 440 cm^{-1} unter Verwendung eines KBr-Prismas mit einem Doppelstrahlgerät der Firma Leitz, Wetzlar, aufgenommen, im Bereich von 500 bis 300 cm^{-1} bei Benutzung eines CsJ-Prismas mit einem IR-11-Gerät der Firma Beckman. Die Substanzen wurden jeweils 3 Minuten im Achatmörser (in einer Trockenbox, nach Trocknung bei 140°C) vorsichtig fein zerrieben und dann in Nujol (ca. 40 bis 50 mg Substanz/10 Tropfen Nujol) und in Fluorcarbonöl (ca. 40 mg Substanz/10 Tropfen Fluorcarbonöl) als Suspensionsmittel eingebettet. Ferner wurde die KBr-Pressetechnik angewandt, wobei die Substanz gut gemischt mit KBr (2 mg Substanz/1,5 g KBr) zu Pastillen gepresst wurden (bei 300 atm, 3 Minuten lang, Ansatz im Vakuum). Alle Proben wurden durch Debye-Scherrer-Aufnahmen auf Strukturveränderungen kontrolliert.

9) Kernmagnetisches Resonanzspektrum

Das ^1H -Breitlinien-KMR-Spektrum der Substanz $\text{KTeO}_5(\text{OH})$ wurde bei 28°C mit einem Gerät der Firma Trüb und Thüser, Zürich, gemessen.

Tabellen und Abbildungen

Tabelle 1: Punktlagen und Parameter des $\text{KTeO}_3(\text{OH})$

4 Te	auf	4(e)	1/4 y 0 usw.	y=0,178
4 K	auf	4(e)	3/4 y 0 usw.	y=0,409
8 O _I	auf	8(f)	xyz usw.	x=0,404 y=0,195 z=0,689
8 O _{II}	auf	8(f)	xyz usw.	x=0,429 y=0,071 z=0,163

Tabelle 2: Interatomare Abstände im $\text{TeO}_4(\text{OH})_2$ -Oktaeder

Te - O _I	1,95 ₇ Å (2x)	2,00 ₆ Å (2x)	
Te - O _{II}	1,86 ₉ Å (2x)		
O _I - O _I	2,49 ₈ Å (2x)	2,87 ₈ Å (2x)	2,69 ₈ Å (1x)
O _I - O _{II}	2,75 ₈ Å (2x)	2,83 ₄ Å (2x)	2,74 ₄ Å (2x)
O _{II} - O _{II}	2,77 ₈ Å (1x)		

Tabelle 3: Valenzwinkel im $\text{TeO}_4(\text{OH})_2$ -Oktaeder

O _{II} ^{a'} - Te ₁ - O _{II} ^{a''}	96,0°	(1x)
O _{II} ^{a'} - Te ₁ - O _I ^{b'}		
O _{II} ^{a''} - Te ₁ - O _I ^{b''}	92,2°	(2x)
O _I ^{a''} - Te ₁ - O _I ^{b''}		
O _I ^{a'} - Te ₁ - O _I ^{b'}	78,1°	(2x)
O _I ^{a'} - Te ₁ - O _I ^{a''}	84,5°	(1x)
O _I ^{b'} - Te ₁ - O _I ^{a''}		
O _I ^{b''} - Te ₁ - O _I ^{a'}	93,2°	(2x)
O _{II} ^{a'} - Te ₁ - O _I ^{b''}		
O _{II} ^{a''} - Te ₁ - O _I ^{b'}	95,6°	(2x)
O _{II} ^{a'} - Te ₁ - O _I ^{a'}		
O _{II} ^{a''} - Te ₁ - O _I ^{a''}	91,6°	(2x)

(Alle Bezeichnungen der Atome entsprechen denen in Fig. 15 und 16).

Tabelle 4: Interatomare Abstände im K-O-Polyeder

K	- O _I	2,79 ₂ Å	(2x)		
K	- O _{II}	2,64 ₄ Å	(2x)	2,86 ₉ Å	(2x)
[K	- O _I	3,60 ₅ Å	(2x)	3,66 ₂ Å	(2x)]
O _I	- O _{II}	3,08 ₆ Å	(2x)	3,36 ₄ Å	(2x)
		5,02 ₈ Å	(1x)		
O _{II}	- O _{II}	3,90 ₂ Å	(2x)	3,65 ₄ Å	(2x)
				4,31 ₁ Å	(1x)

Tabelle 5: Valenzwinkel im K-O-Oктаeder

O _I ^{a''} - K ₁ - O _{II} ^{b'}		
O _I ^{a'} - K ₁ - O _{II} ^{b''}	69,3°	(2x)
O _I ^{a''} - K ₁ - O _{II} ^{c''}		
O _I ^{a'} - K ₁ - O _{II} ^{c'}	72,9°	(2x)
O _{II} ^{b'} - K ₁ - O _{II} ^{c''}		
O _{II} ^{b''} - K ₁ - O _{II} ^{c'}	90,2°	(2x)
O _{II} ^{b''} - K ₁ - O _I ^{a''}		
O _{II} ^{b'} - K ₁ - O _I ^{a'}	115,6°	(2x)
O _{II} ^{b'} - K ₁ - O _{II} ^{c'}		
O _{II} ^{b''} - K ₁ - O _{II} ^{c''}	83,1°	(2x)
O _{II} ^{c''} - K ₁ - O _{II} ^{c'}	97,4°	(1x)
O _I ^{a''} - K ₁ - O _{II} ^{a'}	128,4°	(1x)

(Alle Bezeichnungen der Atome entsprechen denen in Fig.16).

Tabelle 6: Verbindungen mit Sechserkoordination von Sauerstoff bzw. OH um Kalium

Verbindung	K-Koordina- tionszahl	K-O-Distanz bzw. K-OH*)	Lit.	O-H-O
Kaliumhydrogen- biphenylacetat $\text{KH}(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2)_2$	6	2,75 Å 2,88 Å	Speakman (1949)	2,55 Å
Kaliumhydrogen- di-p-hydroxyl- benzoat-hydrat	6	2,70 Å 3,10 Å	Skinner u. Speakman (1951)	
Kaliummono- hydrat $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	6	2,80 Å 2,84 Å 2,91 Å	Clastre (1954)	2,56 Å 2,63 Å
Saures Kalium- metasilikat $\text{K}_4(\text{HSiO}_3)_4$	6 (+ 2)	2,88 Å (2,64) Å	Hilmer (1964)	2,51 Å
Alunite $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	6	2,82 Å 2,87 Å	Rong Wong, Bradley u. Steinfink (1965)	2,96 Å

*) Angegeben sind Mittelwerte. Wesentliche Abweichungen davon sind in Klammern gesetzt.

Tabelle 7: $\text{KTeO}_5(\text{OH})$. Vergleich zwischen $|F_o|$ und F_c .

Die F beziehen sich auf 4 Formeleinheiten i.d.Elementarzelle. (F_o) sind Werte nach HAMILTON (1955).

[F_c] sind nach der bei GELLER und BOOTH (1959) angegebenen Methode auf Extinktion korrigierte Werte.

h k l	F_o	F_c	h k l	F_o	F_c
2	163,7	180,4	6 6	68,2	- 63,1
4	147,5	152,9	1 7	166,3	- 181,4
6	152,0	160,4	3 7	132,0	- 134,2
8	89,1	88,5	5 7	114,6	- 123,2
			7 7	96,2	- 96,3
1 1	161,3	173,4			
3 1	63,5	64,5	8	167,1	- 167,3
5 1	99,7	104,5	2 8	96,6	- 98,3
7 1	80,9	81,8	4 8	85,7	- 87,8
			6 8	95,6	- 94,2
2	91,6	92,5			
2 2	82,8	86,3	1 9	69,5	- 64,0
4 2	58,7	58,8	3 9	(26,6)	- 17,5
6 2	55,3	58,7	5 9	52,4	- 44,5
1 3	99,3	88,3	10	57,9	- 56,7
3 3	88,8	89,2	2 10	46,4	- 39,3
5 3	50,3	41,5	4 10	(29,4)	- 27,9
7 3	52,6	43,3			
			1 11	(27,1)	27,2
4	76,1	- 77,9	3 11	(29,8)	23,6
2 4	75,4	- 65,8			
4 4	64,8	- 55,3	12	78,1	83,4
6 4	35,7	- 39,6	2 12	76,5	76,8
			4 12	70,3	70,3
1 5	96,8	-103,6			
3 5	118,8	-115,6	3 13	73,8	64,2
5 5	65,2	- 70,6			
7 5	59,2	- 60,5	14	77,6	76,2
			2 14	91,5	84,7
6	78,3	- 82,0	4 14	76,3	71,6
2 6	113,0	-103,7	1 15	75,3	76,4
4 6	75,8	- 79,5	3 15	71,0	69,1
			16	41,4	34,4

O k l	F _O	F _c
2	141,6	165,9
4	132,8	142,3
6	111,9	116,4
8	59,1	57,4
1 1	42,5	43,8
1 3	16,4	13,7
1 5	24,5	28,4
1 7	33,8	24,8
2	87,2	- 92,5
2 2	[45,9]	- 67,3
2 4	72,2	- 71,8
2 6	43,5	- 44,0
2 8	29,0	- 27,6
3 1	138,5	-136,5
3 3	[136,0]	-157,6
3 5	76,2	- 85,1
3 7	72,4	- 65,0
3 9	45,8	- 42,9
4	77,9	- 77,9
4 2	62,0	- 65,2
4 4	39,9	- 42,4
4 6	32,4	- 29,5
4 8	(10,8)	- 18,4
5 1	[155,0]	138,5
5 3	151,4	163,5
5 5	72,4	78,5
5 7	66,8	59,6
6	81,2	82,0
6 2	98,4	94,3
6 4	81,8	85,4

O k l	F _O	F _c
6 6	51,2	51,0
6 8	39,5	37,7
7 1	(8,7)	19,6
7 3	29,0	27,1
7 5	(11,9)	15,0
7 7	(11,9)	2,7
8	163,9	-167,3
8 2	91,6	- 92,7
8 4	82,5	- 84,2
8 6	75,0	- 73,8
8 8	39,1	- 37,6
9 1	116,2	-116,9
9 3	77,5	- 84,7
9 5	73,4	- 71,2
9 7	52,9	- 49,4
10	54,3	56,7
10 2	30,9	31,3
10 4	37,2	31,5
10 6	(12,1)	22,7
11 1	74,7	79,0
11 3	75,8	73,9
11 5	56,7	51,3
11 7	47,8	41,8
12	67,3	83,4
12 2	73,0	76,2
12 4	53,2	57,2
12 6	44,5	44,9
13 1	38,0	- 33,2
13 3	50,0	- 50,2
13 5	(12,3)	-20,5

O k l	F _O	F _C	h O l	F _O	F _C
14	65,5	- 76,2	4	126,7	142,3
14 2	80,4	- 81,7	2 4	152,4	174,9
14 4	68,2	- 68,7	4 4	103,5	102,7
14 6	48,1	- 45,2	6 4	92,0	87,1
			8 4	80,8	78,7
15 1	(12,3)	- 25,6	10 4	46,2	44,3
15,3	31,0	- 24,8			
15,5	26,8	- 21,6	6	121,0	116,4
			2 6	78,5	81,5
16	40,3	34,4	4 6	84,9	78,8
16 2	23,1	21,3	6 6	76,7	75,4
16 4	26,2	21,3	8 6	44,8	44,3
17 1	68,2	71,4	8	60,7	57,4
17 3	55,9	58,8	2 8	67,7	59,4
17 5	47,7	50,9	4 8	59,4	59,3
18	(13,5)	4,3	- 2 2	303,9	268,0
18 2	(12,0)	13,5	- 4 2	157,9	148,1
			- 6 2	117,8	112,9
19 1	42,5	- 36,9	- 8 2	94,8	101,4
19 3	33,4	- 31,1	-10 2	59,6	61,2
20	45,9	- 40,5	- 2 4	116,2	125,5
20 2	39,7	- 38,6	- 4 4	157,4	150,3
h O l			- 6 4	83,3	97,1
2	199,1	180,4	- 8 4	69,3	70,8
4	172,3	152,9	-10 4	54,4	58,5
6	159,4	160,4			
8	74,9	88,5	- 2 6	93,4	96,0
10	59,5	61,4	- 4 6	84,3	80,0
			- 6 6	74,5	80,2
			- 8 6	49,4	57,0
2	141,6	165,9			
2 2	138,7	168,2			
4 2	210,1	198,7	- 2 8	79,9	69,3
6 2	102,9	105,5	- 4 8	57,7	57,6
8 2	83,5	79,7	- 6 8	46,9	47,1
10 2	73,3	67,0			

Tab.8: $\text{KTeO}_3(\text{OH})$ verwandte Strukturen

Substanz	Raumgruppe	Autoren
$\frac{1}{2} \text{K}_2, \text{H}_2\text{O} [\text{Hg}^{[6]} \text{Cl}_4]$	Pbam	Mc Gillavry et al. (1938)
$\frac{1}{2} \text{K}_2, \text{H}_2\text{O} [\text{Sn}^{[6]} \text{Cl}_4]$	Pbnm	Brasseur u. Rassen- fosse (1939)
$\frac{1}{2} [\text{Mn}^{[6]} \text{Cl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{O}2_1/\text{m}$	Vajnstajn (1952).
$\frac{1}{2} \text{K} [\text{Te}^{[6]} \text{O}_3(\text{OH})]$	$\text{I}2/\text{a}$	Lammers (1964)
$\frac{1}{2} \text{Rb} [\text{Te}^{[6]} \text{O}_3(\text{OH})]$	$\text{I}2/\text{a}$	(Vgl. S. 41)

Tab.9: $\text{KTeO}_2(\text{OH})_3$ verwandte Strukturen

Substanz	Raumgruppe	Autoren
$\frac{1}{2} \text{Ti}_2 [\text{Al}^{[6]} \text{F}_5] \text{ rh}$	$\text{C}2_122$	Brosset (1937)
$\frac{1}{2} \text{K}_2 [\text{Al}^{[6]} \text{F}_5] \text{ rh}$	CmcM	Brosset (1942)
$\frac{1}{2} \alpha [\text{U}^{[6]} \text{F}_5] \text{ t}$	$\text{I}4/\text{m} ?$	Zarhariasen (1949)
$\frac{1}{2} [\text{Bi}^{[6]} \text{F}_5] \text{ t}$	$\text{I}4/\text{m} ?$	Fischer u. Rudzitis (1958)
$\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} [\text{In}^{[6]} \text{F}_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	$\text{P}4/\text{n}$ oder $2/\text{n}?$	Bokij u. Khoda- sova (1956)
$\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} [\text{Fe}^{[6]} \text{F}_3(\text{H}_2\text{O})_2] \text{ t}$	$\text{P}4/\text{n}$	Teufer (1964)
$\frac{1}{2} \text{K} [\text{Te}^{[6]} (\text{O}, \text{OH})_5]$	$\text{P}4_2/\text{m} ?$	Lammers-Zemann (1964)
$\frac{1}{2} \text{Rb} [\text{Te}^{[6]} (\text{O}, \text{OH})_5]$	$\text{P}4_2/\text{m} ?$	(Vgl. S. 53)

Tabelle 10: $\text{RbTeO}_2(\text{OH})_3$. Vergleich zwischen F_o und F_c
der Okl -Reflexe

Ok1	$ F_o $	F_c
2.0	355,7	291,3
4.0	255,0	236,9
6.0	108,0	106,4
8.0	70,8	75,0
10.0	71,1	42,2
12.0	61,8	31,9
0.2	146,9	-116,6
4.2	103,6	-96,1
6.2	89,4	-94,6
8.2	90,0	-132,9
0.4	323,5	329,1
2.4	222,9	239,4
4.4	159,3	193,5
6.4	80,8	102,8
8.4	77,7	66,8
0.6	42,0	-56,7
6.6	87,7	-84,3
0.8	155,8	177,7
2.8	149,8	154,3
4.8	112,8	124,0
0.12	103,0	95,1
2.12	69,9	89,5
3.1	80,9	0
5.1	51,1	0
1.3	56,1	0
3.3	64,3	0
5.3	54,1	0
5.0	51,9	-0
7.0	47,8	-0
9.0	50,5	-0
11.0	54,8	-0
3.2	39,7	-0
5.2	44,6	-0
4.3	45,6	-0
6.6	61,0	-0

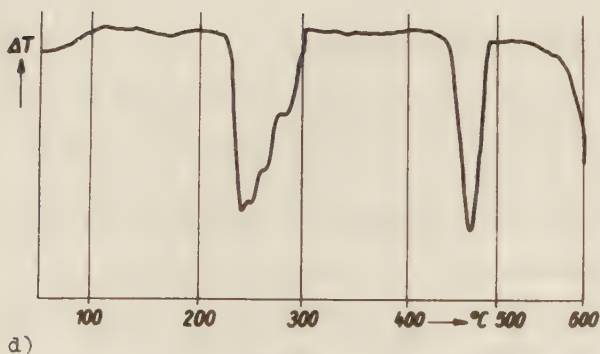
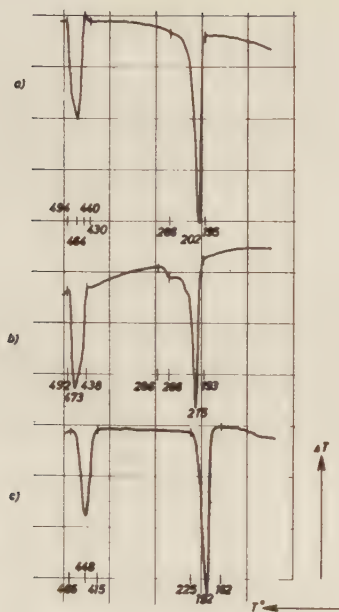


Abb. 1: Differentialthermoanalysen

a , b , d: $\text{KTeO}_2(\text{OH})_3$
c: $\text{RbTeO}_2(\text{OH})_3$

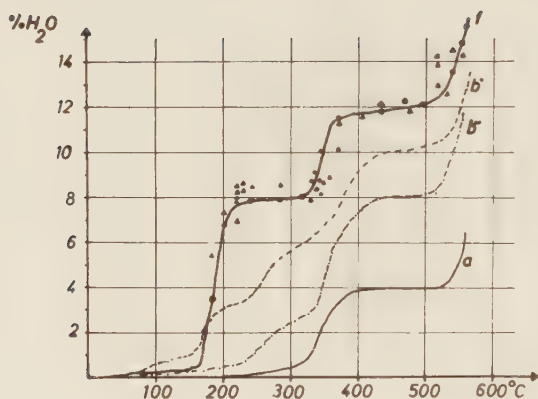


Abb. 2: Isobarer thermischer Abbau

Die oberste Kurve f zeigt den Abbau von $\text{KTeO}_2(\text{OH})_3$.

Die unterste Kurve a ist eine Entwässerungskurve des $\text{KTeO}_3(\text{OH})$, das hydrothermal nach AI1a erhalten wurde.

Die mittleren Kurven b sind Entwässerungskurven hydrothermaler Präparate nach AI1b, wobei das Präparat der oberen Kurve von $\text{Te}(\text{OH})_6$ aus (=Kurve b') und das der unteren Kurve (b'') von $\text{TeO}_3^{\text{aus}}$ dargestellt wurde.

Es ist jeweils die H_2O -Menge in %-Gew. oder der Gewichtsverlust in %-Gew., der oberhalb 500°C stets durch Sauerstoffabgabe bedingt ist, eingetragen gegen die Temperatur.

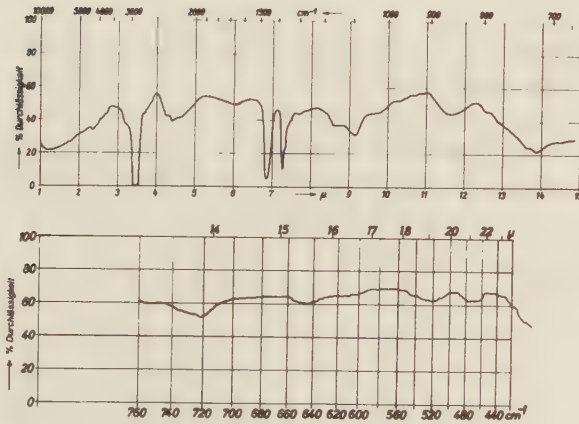
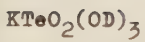
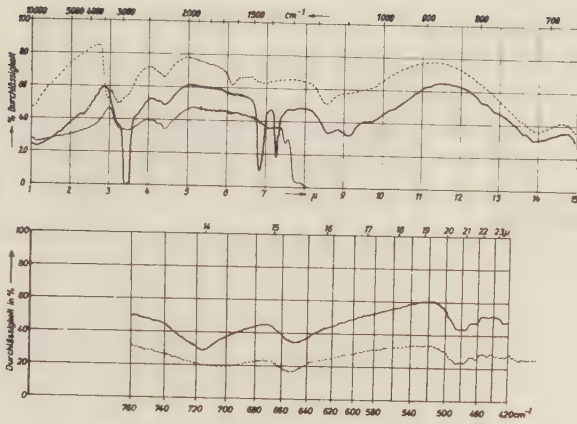
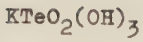
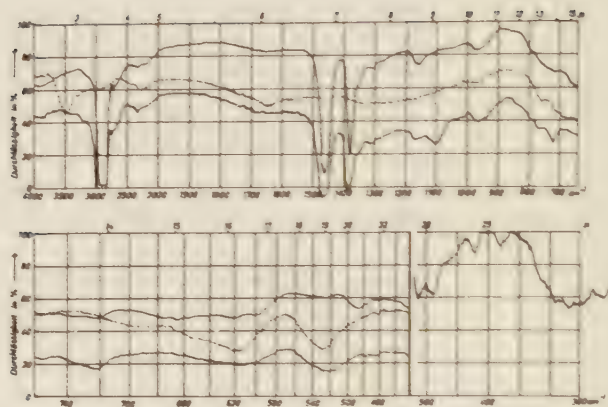


Abb. 3: IR-Spektren von $\text{KTeO}_2(\text{OH})_3$ und $\text{KTeO}_2(\text{OD})_3$

Ausgezogene Kurven: Einbettungsmittel Nujol
gestrichelte Kurven: Einbettungsmittel KBr
punktierte Kurven: Einbettungsmittel Fluorcarbonöl

$\text{KTeO}_3(\text{OH})$



$\text{KTeO}_3(\text{OD})$

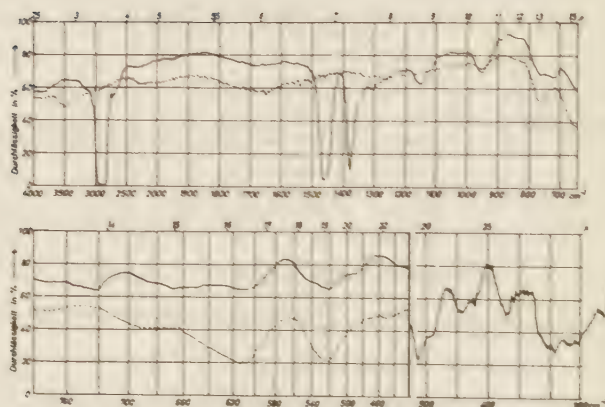


Abb. 4: IR-Spektren von $\text{KTeO}_3(\text{OH})$ und $\text{KTeO}_3(\text{OD})$

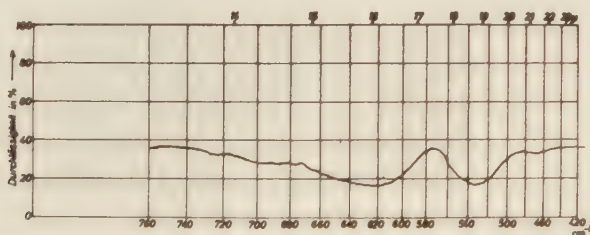
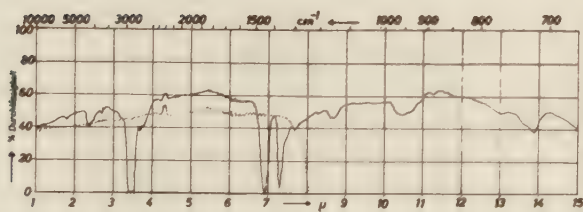
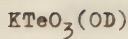
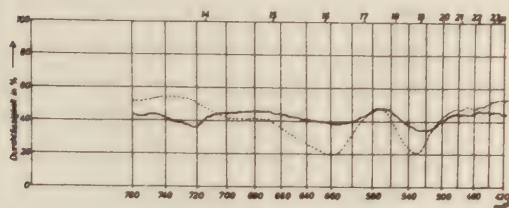
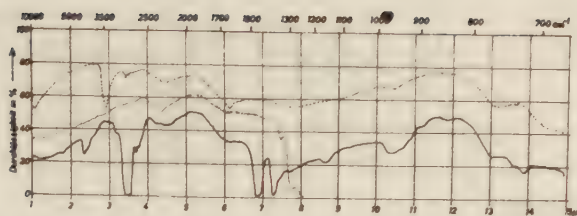
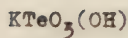


Abb. 4: IR-Spektren von $\text{KTeO}_3(\text{OH})$ und $\text{KTeO}_3(\text{OD})$

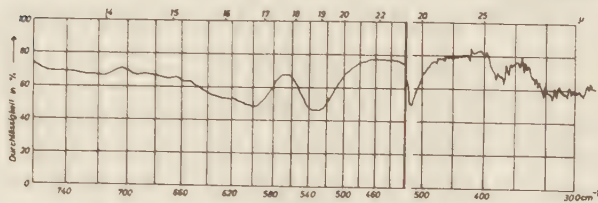
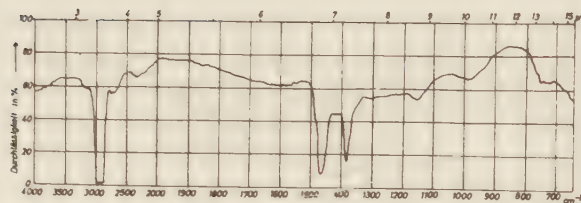
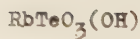
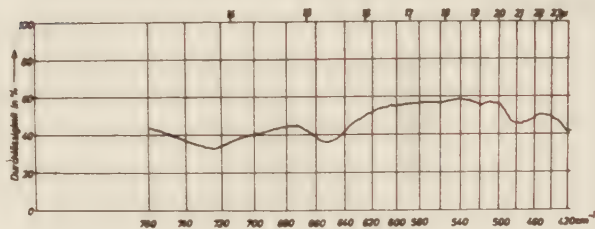
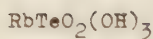
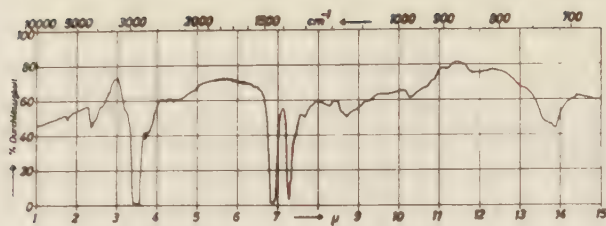


Abb. 5:

a) IR-Spektrum von $\text{RbTeO}_2(\text{OH})_3$

b) IR-Spektrum von $\text{RbTeO}_3(\text{OH})$

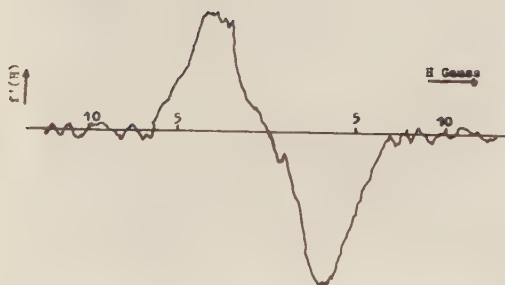


Abb. 6: ^1H -Kernmagnetisches Resonanzspektrum

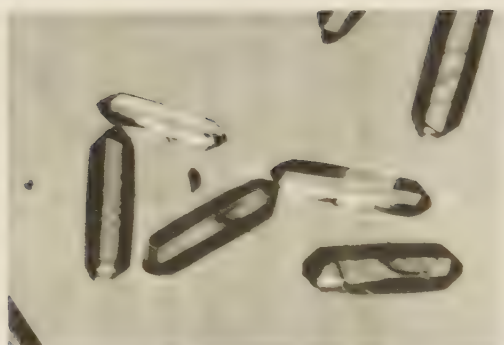


Abb. 2. Mikrophotographien von $KFeO_2 \cdot 2H_2O$ - Kriställchen.
Länge der Kriställchen ca. 0,2 mm.

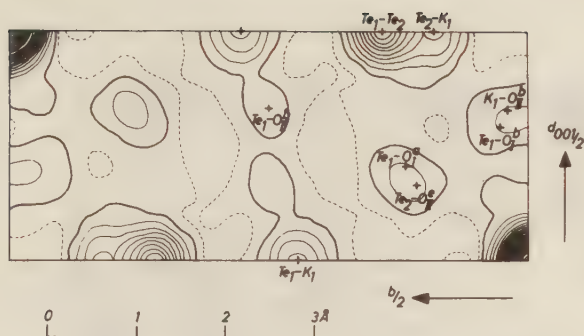


Abb.8: $\text{KTeO}_5(\text{OH})$. Patterson-Projektion parallel $[100]$

Konvergenzfaktor: $[\exp. -1,5(\sin \theta/\lambda)^2]$

Es wurden alle Daten aus Precession-Aufnahmen mit Ag k_{α} -Strahlung berücksichtigt.

Die Konturen sind in gleichen Abständen von 25 einer willkürlichen Skala angegeben. Die Nulllinie ist wie die 100er-Linien dick gezogen, die positiven 25er Linien sind dünn ausgezogen und die negativen Linien von 25 zu 25 sind gestrichelt. Alle Vektoren von Tellur zu Tellur, Tellur zu Kalium und Tellur zu Sauerstoff sind in diesem Diagramm dargestellt.

Die Bezeichnungen und Nummerierungen entsprechen denen in Abb.15.

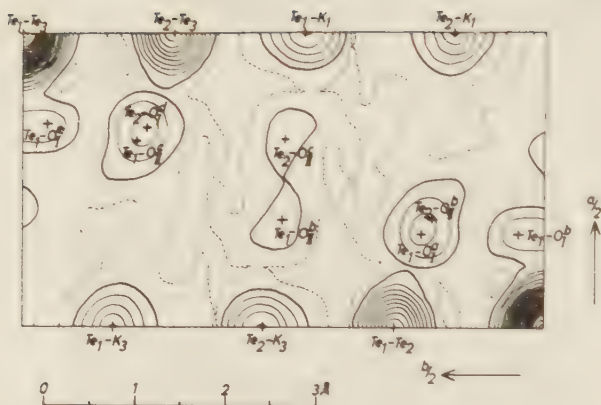


Abb. 9: KTeO₃(OH). Patterson-Projektion parallel [001]

Konvergenzfaktor: $[\exp. -0,5(\sin \theta / \lambda)^2]$.

Die Konturen sind in gleichen Abständen von 50 einer willkürlichen Skala angegeben; die positiven Linien sind dünn ausgezogen, die negativen gestrichelt.

Alle Vektoren von Tellur ausgehend sind in diesem Diagramm dargestellt.

Die Bezeichnungen und Nummerierungen entsprechen denen der Abb. 16 .

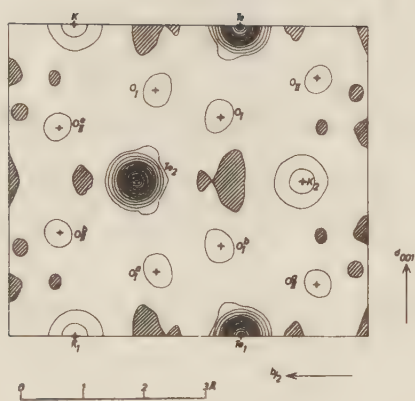


Abb. 10: $\text{KTeO}_3(\text{OH})$. Absolute Fourier-Synthese parallel $[100]$

Der Konvergenzfaktor für die F_0 beträgt $\exp. [-1,5(\sin \nu/\lambda)^2]$
 $F_{(000)}$ wurde theoretisch eingeführt. Die Höhenschichtlinien
sind von 10 zu 10 e.Å^{-2} dünn und von 50 zu 50 e.Å^{-2} stark
ausgezogen. Negative Gebiete sind schraffiert. Die Atomlagen
sind durch Kreuze markiert.

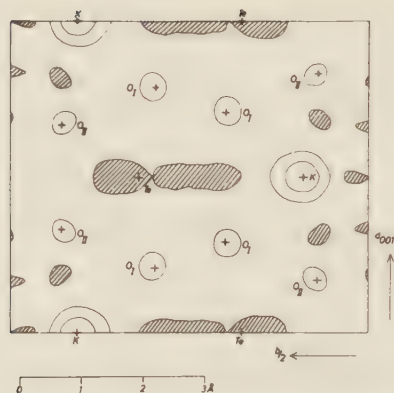


Abb.11: $\text{KTeO}_3(\text{OH})$. $(F_{\text{O}}-F_{\text{Te}})$ -Synthese parallel $[100]$

Der Konvergenzfaktor für die $(F_{\text{O}}-F_{\text{Te}})$ -Koeffizienten beträgt $\exp[-1,5(\sin\theta/\lambda)^2]$. $F_{(000)}$ wurde theoretisch eingeführt. Die Höhenschichtlinien sind von 10 zu 10 e.Å^{-2} eingezeichnet. Negative Gebiete sind schraffiert. Die Atomlagen sind durch Kreuze markiert.

Die Fig. vermag zu zeigen, daß die (Höhen-)Ausbuchtungen in der Größenordnung von 10 e.Å^{-2} um Tellur (vgl. Abb. 10 der Fourier-Synthese) ohne Bedeutung, also nicht etwa durch ein Sauerstoff-Atom bedingt ist. (Vgl. S.38)

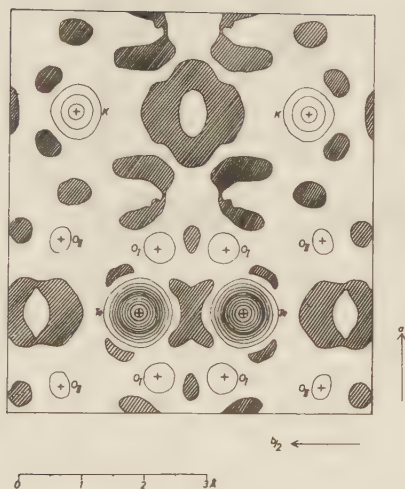


Abb. 12. $\text{KTeO}_3(\text{OH})$. Absolute Fourier-Synthese parallel $[001]$

Der Konvergenzfaktor für die E_0 beträgt $\exp. [-1,5(\sin \theta/\lambda)^2]$. $F(000)$ wurde theoretisch eingeführt. Die Höhenschichtlinien sind von 10 zu 10 e.Å^{-2} dünn, von 50 zu 50 e.Å^{-2} stark ausgezogen. Negative Gebiete sind schraffiert. Die Atomlagen sind durch Kreuze markiert.

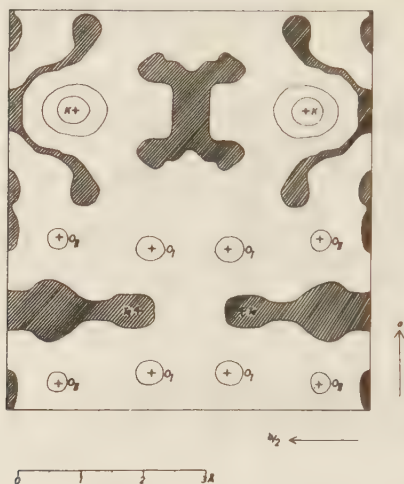


Abb.13: $\text{KTeO}_3(\text{OH})$. $(F_{\text{O}} - F_{\text{Te}})$ -Synthese parallel $[001]$

Der Konvergenzfaktor für die $(F_{\text{O}} - F_{\text{Te}})$ -Koeffizienten beträgt $\exp. [-1,5(\sin \theta / \lambda)^2]$. $F(000)$ wurde theoretisch eingeführt. Die Höhenschichtlinien sind von 10 zu 10 e.Å^{-2} eingezeichnet. Negative Gebiete sind schraffiert. Die Atomlagen sind durch Kreuze markiert.



Abb. 14: $\text{KTeO}_3(\text{OH})$. $(F_o - F_c)$ -Synthese parallel $[001]$

Alle Reflexe wurden in die Berechnung der Synthese eingegeben. Die Temperaturfaktoren der einzelnen Atome wurden so gewählt, daß D am Zentrum eines jeden Atoms gegen Null ging. Die Null-Linie ist dick ausgezogen. Die Linien im positiven Bereich sind dünn gezeichnet, im negativen gestrichelt und zwar in beiden Bereichen in Intervallen von $1,0 \text{ e.Å}^{-2}$.

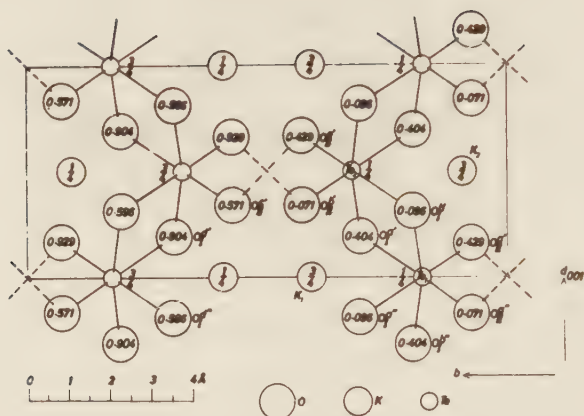


Abb.15: $\text{KTeO}_3(\text{OH})$. Projektion der Atomschwerpunkte parallel $[100]$

Die Bindungen der Liganden zum Zentralatom innerhalb der $\text{TeO}_4(\text{OH})_2$ -Oktaeder sind mit ausgezogenen Linien dargestellt, die Wasserstoffbrücken gestrichelt. Die Abstände und Winkel zwischen den benannten Atomen sind in der Tabelle 2 bis 5 aufgeführt.

Die Projektion läßt die Verbindung der $\text{Te}-\text{O}_4(\text{OH})_2$ -Oktaeder über $\text{O}_{\text{I}}-\text{O}_{\text{I}}$ -Kanten zu Ketten in Richtung der c-Achse erkennen und zeigt ferner die Verknüpfung dieser Ketten durch Wasserstoffbrücken (zwischen den nächstbenachbarten O_{II} -Atomen).

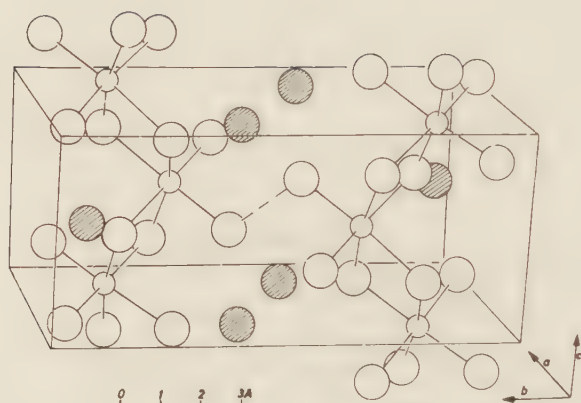


Abb.17: Schrägriß der Struktur des $\text{KTeO}_3(\text{OH})$ m

Tellur ist durch kleine leere Kreise, Sauerstoff durch große leere Kreise und Kalium durch große schraffierte Kreise dargestellt.

Der Schrägriß vermag zu zeigen, wie die $\text{Te-O}(-\text{OH})$ -Oktaeder über Kanten zu gewinkelten Ketten in Richtung der c-Achse verbunden sind und so das tragende Gerüst der Struktur darstellen. Die gestrichelte Linie deutet an, wo und wie die beiden gezeigten Ketten durch Wasserstoffbrücken miteinander verknüpft sind. Kalium füllt die Räume zwischen den Ketten.

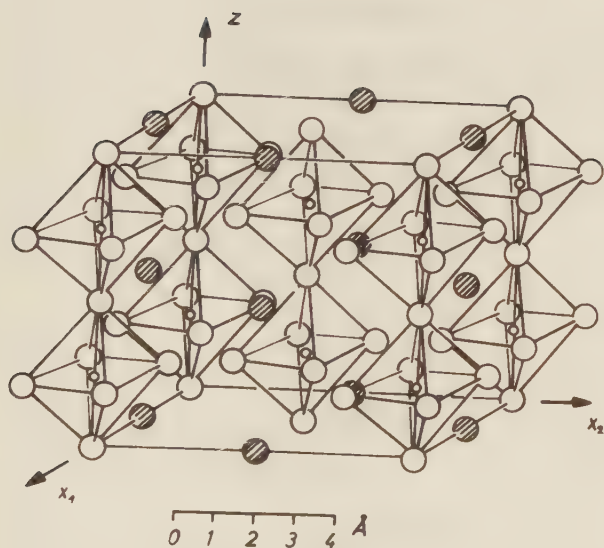
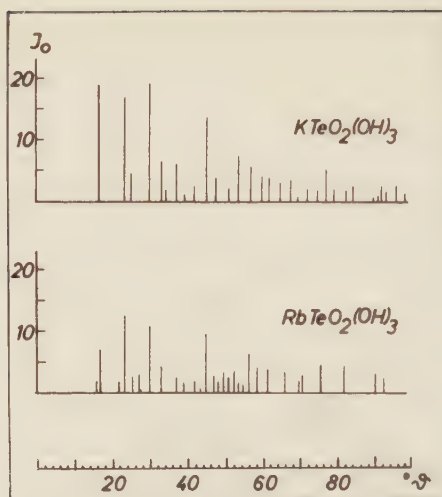
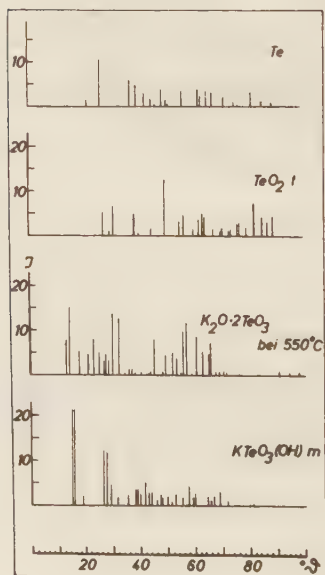


Abb.18: Schrägriß der Struktur des $\text{KTeO}_2(\text{OH})_3$, idealisiert.

Kleine Kreise: Te; große leere Kreise: O, OH; große schraffierte Kreise: K. Es ist der Bereich der Elementarzelle mit $a_0 = 7,82$ und $c_0 = 7,36 \text{ \AA}$ gezeichnet; die angegebene Atomanordnung würde jedoch auch eine Beschreibung in der Pseudozelle zulassen.

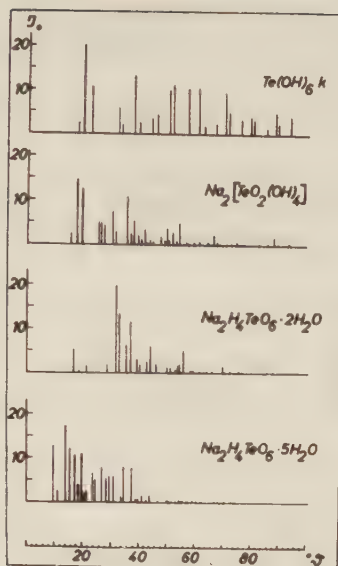


a)

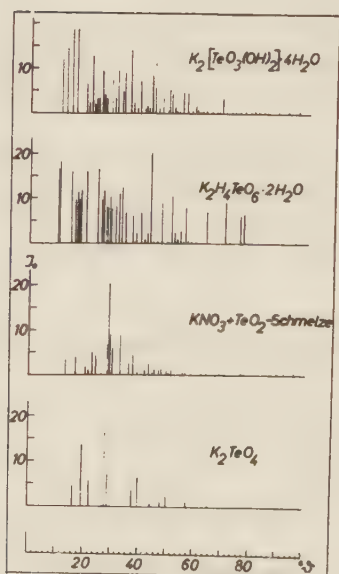


b)

Abb. 19: Diagramme nach Debye-Scherrer-Aufnahmen
von den untersuchten Tellurverbindungen im Vergleich.



c)



d)

Literaturverzeichnis

- AHMED, F.R., Generalized structure factor program for the basic IBM 650 computer. - Ottawa: National Research Council 1961.
- ANTIKAINEN, P.J., Suomen Kemistilehti 28B, 135 (1956), 30B, 22 (1957).
- BAUR, W., Acta cryst. 2, 515 (1956), Acta cryst. 11, 488 (1958).
- BERGHUIS, J., I.M. HAANAPPEL, M. POTTERS, B.O. LOOPSTRA, C.H. MAC GILLAVRY, A.L. VEENENDAAL, Acta cryst. 8, 478 (1955).
- BERNAL, J.D., H.D. MEGAW, Proc. Roy. Soc. London 151 A, 406 (1935).
- BERZELIUS, J.J., Poggendorfs Ann. 37, 579 (1834).
- BOKIJ, G.B., T.S. KHODASOVA, Kristallografija SSSR 1, 197 (1956).
- BOOTH, A.D., Fourier technique in organic structure analysis. Cambridge 1948.
- BRASSEUR, H., A. DE RASSENFOSSE, Z. Krist. 101, 389 (1939).
- BROSSET, C., Z. anorg. allg. Chem. 235, 139 (1937).
- BROSSET, C., Diss. Stockholm 1942. S. 97.
- CLAUDER, O.E., Z. analyt. Chem. 89, 270 (1932).
- CLASTRE, J., Acta cryst. 7, 638 (1954).
- CLASTRE, J., Colloque National sur l'Optique moleculaire de la Physicochimie Structurale. - Bordeaux 1956. S.61.
- EVEREST, D.A., W.J. POPIEL, J. Inorg. Nuclear Chem. 6, 153 (1958).
- FALQUI, M. T. , Ricerca Sci., Rend. A, 3, 627 (1963).
- FARQUAR, O.C., Int. Geolog. Congr, Rep. 21 Session. Norden 1960. Part XXI. Copenhagen 1960, p. 194.
- FISCHER, J., RUDZITIS, J. Amer. Chem. Soc. 81, 6375 (1958).
- GELLER, S., D.P. BOOTH, Z. Krist. 111, 117 (1959).
- GILLAVRY, M.C., E.H. DE WILDE, J.M. BIJVOET, Z. Krist. 100, 212 (1938).
- GLEMSER, O., Angew. Chem. 73, 785 (1961).
- GLEMSER, O., H.G. WENDTLANDT, Advances in Inorg. Chem. a. Radiochem. Vol. 5 (1963).
- GLEMSER, O., R.v.HAESELER, A. MÜLLER, Z. anorg. allg. Chem. 329, 51 (1964).
- GLEMSER, O., A. MÜLLER, H. SCHWARZKOPF, Naturwiss. 52, 129 (1965).
- GMEILINS Handbuch d. Anorg. Chem., Bd.22, Kalium (1938)801.

- GMELINS Handbuch d. Anorg. Chem., Bd.24, Rubidium 219.
GMELINS Handbuch d. Anorg. Chem., Bd.11, Tellur (1940)287.
GODYCK, E., R.E. RUNDLE, Acta cryst. 6, 487 (1953).
GOLDSCHMIDT, V.M., Skrifter Norske Videnskap-A Oslo (1926).
GOSSNER, B., O. KRAUSS, Z. Krist. 88, 298, (1934).
GROSH, S., N.R. DHAR, Z. anorg. Chem. 190, 427 (1930).
GROTH, Chem. Kristallographie. Leipzig 1908. Bd.2, 291.
GUPTA, J., Nature 685 (1937).
GUPTA, J., Ind. J. Phys. Proc. Ind. Ass. Cultiv. Sci.
12, 223 (1938).
GUTBIER, A., Z. anorg. Chem. 29, 22 (1902), 31, 340(1902).
GUTBIER, A., F. FLURY, Z. anorg. Chem. 32, 96 (1902).
GUTBIER, A., W. WAGENKNECHT, Z. anorg. Chem.40, 260(1904).
GUTBIER, A., W. WAGENKNECHT, Sitz.-Ber. phys.-med. Soc.
Erlangen 37, 277 (1905).
GUTBIER, A., Z. analyt. Chem. 53, 430 (1914).
HAMILTON, W.C., Acta cryst. 8, 185 (1955).
HANDL, A., Sitz.-Ber.d.math.-naturw. Classe d. kais.
Akad.d.Wiss. Wien. XLIII. Bd., II. Abt. 117 (1861).
HILMER, W., Acta cryst. 17, 1063 (1964).
HOEFS, J., Geochimica et cosmochemica Acta. Vol.29, Nr.5,
399 (1965).
HUTCHINS, E.B., J. Amer. Chem. Soc. 27, 1157 (1905).
International Tables for X-Ray Crystallography. Vol.III,
273, 1962.
JOST, K.H., Acta cryst. 16, 623 (1963).
KIENBAUM, F., Diss. Berlin-Spandau 1960.
KIRCKPATRICK, L.M., L. PAULING, Z. Krist. 63, 502 (1927).
KLEBER, W., Einführung in die Kristallographie.
Berlin ²1958.
KÖHLER, M., Z. analyt. Chem. 138, 9 (1953).
KOSSIÁKOFF, A., D. HARKER, J. Amer. Chem. Soc. 60, 2047
(1938).
LAMMERS, P., Naturwissenschaften 51, 552 (1964).
LAMMERS, P., J. ZEMANN, Z. anorg. allg. Chem. 334, 225
(1965).
LENHER, V., E. WOLESENSKY, J. Amer. Chem. Soc. 35, 718
(1913).
LIPPMANN, Fr., Keram. Z. 11, 475, 524, 570 (1957).
LIPSON, L., W.COCHRAN, The Determination of crystal
structures. London ²1957.

- MEYER, J., H. MOLDENHAUER, Z. anorg. allg. Chem 119, 132 (1921).
- MEYER, J., M. HOLOWATYJ, Chem. Ber. 81, 119 (1948).
- MYA THA, M., Diss. Göttingen 1965.
- MYLIUS, F., Ber. dtsh. chem. Ges. 34, 2208 (1901).
- NORRIS, J.F., W.A. KINGSMAN, Amer. Chem. J. 26, 318 (1901).
- OELSEN, W., Angew. Chem. 63, 557 (1951).
- PASSERINI, L., M.A. ROLLIER, Atti Reale Accad.naz.Lincei, Rend. (6) 21, 364 (1935).
- PATRY, M., C.R. Acad. Sci. Paris 202, 1516 (1936)
- PAULING, L., Z. Krist. 91, 367 (1935).
- PAULING, L., The Nature of the Chemical Bond. Ithaka N.Y. ³1960.
- PAULING, L., J. SHERMAN, Z. Krist. 81, 1 (1932).
- RAFF, P., W. BROTZ, z. analyt. Chem. 133, 241 (1951).
- RAMAN, S., Inorg. Chem. 3, 634 (1964).
- RETGERS, J.W., Z. phys. Chem. 10, 535 (1892).
- RONG WANG, W.F. BRADLEY, H. STEINFINK, Acta cryst. 18, 249 (1965).
- ROSENHEIM, A., G. JANDER, Kolloid-Z. 22, 23 (1918).
- ROSICKY, I., I. LOUB, I. PAVEL, Z. anorg. allg. Chem. 334, 312 (1965).
- SCHNEER, A., M. OERDÖGH, J. Chromatogr. 4, 319 (1960).
- SHIONO, R., Univ. of Pittsburg comput. a. data processing cent. - Techn. Rep. No. 9 (1959).
- SIEBERT, H., Z.anorg. allg. Chem. 301, 161 (1959).
- SKINNER, J.M., J.C. SPEAKMAN, J. Chem. Soc. 185 (1951).
- SMYKATZ-KLOSE, W., Beitr.Min.Petr. 9, 481 (1964).
- SPEAKMAN, J.C., J. Chem. Soc. 3357 (1949).
- STAUDENMAYER, L., Z. anorg. Chem. 10, 189 (1895).
- TEMPLETON, D.W., Acta cryst. 10, 384 (1957).
- TEUFER, G., Acta cryst. 17, 1480 (1964).
- TREADWELL, Tab. z. quant. Analyse. Wien ²1947. 92f.
- UBBELOHDE, A.R., K.J. GALLACHER, Acta cryst. 8, 71 (1955).
- VAJNSTEJN, B.K., Doklady Akad. Nauk. SSSR. 83, 227 (1952).
- VENKATESWARAN, C.S., Proc.Ind.Acad.Sci. 7 A, 13 (1938).
- WILSON, A.J.C., Nature 150, 152 (1942).
- ZACHARIASEN, W.H., Acta cryst. 2, 296 (1949).

Lebenslauf

Am 10.1.1923 wurde ich als 8. Kind des Tischlermeisters Martin Lammers und seiner Ehefrau Elisabeth, geb. Cloppenburg, in Oythe b. Vechta (Oldenburg) geboren.

Von 1929 bis 1936 besuchte ich die Volksschule in Oythe und anschließend die Oberschule in Vechta. Nach der Reifeprüfung im März 1941 wurde ich zum Kriegsdienst einberufen und als Flieger- und Nachrichtenoffizier hauptsächlich an der Ostfront eingesetzt. Nach Rückkehr aus der Kriegsgefangenschaft studierte ich von Herbst 1946 bis zur Ablegung der Lehramtsprüfung im Herbst 1948 an der Päd. Hochschule in Vechta und war dann Lehrer an mehreren Volksschulen, zuletzt vor allem an Beispiellassen.

Nach etwa einjähriger Tätigkeit als Päd. Assistent an der Päd. Hochschule Vechta (Lehrst. f. theoretische Pädagogik) begann ich 1954 ein Studium an der Universität München, zunächst mit dem Schwerpunkt in Pädagogik und Psychologie. Später studierte ich bis zum Ende meines Studiums in München 1958 vor allem Chemie, Physik und Mathematik. Meine akademischen Lehrer in München waren ua. Keilhacker, Lersch, Wiberg, Gerlach und M. Schmidt.

In einer Verknüpfung von Pädagogik und Naturwissenschaften (spez. Chemie und Physik) entwickelten sich auch fortan meine Interessen und Tätigkeiten. Nach einer kurzen Unterrichtstätigkeit am Gymnasium Antonianum in Vechta war ich Lehrer für Physik u. Chemie (Naturlehre) an der Päd. Hochschule in Vechta und von 1961 bis 1965 Assistent im Fachbereich der 'Didaktik von Physik und Chemie (Naturlehre)' an der Päd. Hochschule in Göttingen. Gleichzeitig setzte ich an der Universität Göttingen ein fachwissenschaftliches Studium, speziell in Min.-Kristallographie und Chemie, fort. Meine akademischen Lehrer waren hier hauptsächlich Zemann und Glemser. Am Min.-Kristallographischen Institut d. Univ. Göttingen begann ich unter Leitung von Herrn Prof. Dr. J. Zemann eine Untersuchung über die Kristallchemie der Alkalitellurate, die zur Anfertigung der vorliegenden Dissertation führte.

Fotodruck: Erich Mauersberger, Marburg